



Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Azcapotzalco

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

“Propiedades estructurales de dispersiones de nanogeles de pNIPAM cargados electrostáticamente”

Tesis presentada por:

M. F. Mónica Ledesma Motolinía

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias e Ingeniería en Materiales

Directora de tesis:

Dra. Catalina Haro Pérez

Ciudad de México, México, mayo 2019

Agradecimientos

En esta sección quiero agradecer a las instituciones, académicos y colaboradores que participaron en la realización de este trabajo de doctorado.

Agradezco a la Dra. Catalina E. Haro Pérez por aceptar mi participación en este proyecto. Por su paciencia, tiempo y dedicación para resolver mis dudas. Por su apoyo, confianza y consejo durante el trabajo de doctorado.

Al Dr. Luis Fernando Rojas Ochoa por permitirme hacer uso de las instalaciones y aparatos de medición del Laboratorio de Materia Condensada Blanda del Departamento de Física-Estadística del CINVESTAV-IPN. Además, por su colaboración y comentarios que retroalimentaron los resultados presentados en esta tesis.

Al Dr. José Callejas Fernández y a su grupo de investigación por brindarme el apoyo y uso de su laboratorio en la Universidad de Granada, UGR (España). Sin duda, su hospitalidad, confianza y apoyo fue crucial durante mi estancia.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por proporcionarme un apoyo económico mensual y durante la estancia de investigación internacional en la Universidad de Granada (España) de mayo a agosto del 2016.

Al grupo de investigación *Física de Fluidos y Biocoloides* del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada (España) por su confianza y disponibilidad para hacer uso de sus instalaciones.

A la Asociación Universitaria Iberoamericana de Postgrado (AUIP) en su programa de Movilidad entre Universidades Andaluzas e Iberoamericanas por proporcionarme el

boleto de avión para realizar una segunda estancia en la Universidad de Granada (España).

Al área de Física de Procesos Irreversibles del Departamento de Ciencias Básicas de la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Azcapotzalco (UAM-A) por permitirme formar parte de su planta docente, en especial al M. en C. Carlos Alejandro Vargas por su confianza y apoyo en cualquier momento.

Resumen

Esta tesis presenta un estudio sistemático experimental sobre la estructura interna, las propiedades ópticas y las propiedades estructurales de nanogeles de pNIPAM (poli-N-isopropilacrilamida) cargados electrostáticamente en función de la temperatura, concentración salina y de partículas. En este estudio, se han sintetizado tres tipos de nanogeles de pNIPAM cargados electrostáticamente por medio de polimerización en emulsión con surfactante con distintas proporciones de iniciador iónico, surfactante y entrecruzante. Las propiedades internas de los nanogeles, como el tamaño y la forma, se caracterizaron por medio de dispersión de luz estática en función de la temperatura y la concentración salina. Las propiedades ópticas de las partículas se midieron mediante refractometría. Posteriormente, utilizando un modelo muy sencillo para describir el perfil radial del índice de refracción de los nanogeles, junto con la información estructural obtenida por dispersión de luz, ha sido posible determinar el índice de refracción de la parte interna de los nanogeles. Este resultado es una de las aportaciones más importantes que se obtuvieron en esta tesis y puede ser de gran utilidad en el diseño de materiales constituidos por partículas núcleo-coraza para determinadas aplicaciones ópticas, donde es necesario realizar empates de los índices de refracción. Por otro lado, mediante dispersión de luz estática se obtuvieron las configuraciones espaciales promedio de dos sistemas con distinta carga electrostática. Estas propiedades estáticas se midieron en función de la temperatura, la concentración salina y el número de partículas. Los factores de estructura correspondientes a las dispersiones de nanogeles que se encuentran en estado fluido se analizaron con la teoría de ecuaciones integrales, suponiendo que el potencial de interacción entre los nanogeles es repulsivo tipo Yukawa y usando la relación de cerradura de cadena híper-reticulada (HNC). En nuestro caso utilizamos el típico potencial Yukawa empleado para describir interacciones entre coloides duros cargados con la salvedad de interpretar la carga como una carga neta, para tener en cuenta la presencia de iones en el interior del nanogel. El análisis de la

estructura muestra que la correlación entre las partículas disminuye al incrementar la temperatura y la concentración de iones en el medio. En particular, hemos observado que la carga neta efectiva del microgel disminuye conforme aumenta la temperatura, debido a un mayor ingreso de contraiones cuando el nanogel reduce su tamaño. Este fenómeno se ha observado bajo distintas condiciones de fuerza iónica, concentración de partículas y carga real de los nanogeles. Sin embargo, para concentraciones de sal suficientemente altas, se ha podido comprobar que la carga neta se mantiene prácticamente constante, porque el número de contraiones en el interior del nanogel no depende del tamaño del mismo. Adicionalmente, se ha estudiado el diagrama de fases de nanogeles altamente cargados en función de la temperatura y concentración de partículas, a distintas fuerzas iónicas. Para todas las temperaturas y concentraciones de sal analizadas, la transición que se observa al aumentar la concentración de partículas es de líquido a cristal BCC (cúbica centrada en el cuerpo) y se presenta a bajas densidades. Tras esta transición, a concentraciones más altas de partículas, aparece una coexistencia entre las redes BCC y FCC (cúbica centrada en las caras) y, finalmente, se observan cristales FCC. Estos resultados contradicen los diagramas de fase teóricos propuestos para nanogeles cargados.

Abstract

A systematic experimental study on the internal, optical and structural properties of charged pNIPAM (poly-N-isopropylacrylamide) nanogels as a function of temperature, salt concentration and number concentration is presented in this Ph.D. thesis. Three types of charged pNIPAM nanogels were synthesized by emulsion polymerization with different proportions of initiator, surfactant and crosslinker. The internal structural properties, the form factor and the size were obtained by light scattering as a function of temperature and ionic strength, and the optical properties were measured by refractometry. Subsequently, using a very simple model to describe the radial profile of the refraction index of nanogels, and using the internal properties obtained by light scattering, it has been possible to determine the nanogel core refraction index. This result is one of the most important contributions of this Ph. D. thesis, and can be very useful in the design of core-shell particles for certain optical applications, such as refractive index-matching of particles. By other side, the spatial configurations of two different types of charged nanogels were characterized by means of static light scattering as a function of temperature, salt concentration and particle concentration. In the liquid phase, the structure factor was analyzed by solving integral equations, using the hypernetted chain (HNC) closure and assuming a repulsive Yukawa potential. In our case we utilize the typical Yukawa potential used to describe interactions between charged hard colloids, with the peculiarity of interpreting the charge as a net charge, in order to take into account the presence of ions inside the nanogel. This analysis shows that correlations between particles decrease as the temperature and salt concentration increase. In particular, we have noticed that the effective net charge of the nanogels decreases as the temperature increases, due to an enhanced input of counterions when the nanogel size is reduced. This phenomenon has been observed under different conditions of salt concentration, number concentration and bare charge of the nanogels. Nevertheless, it has been shown that at high salt concentrations, the net charge re-

mains practically constant, because the number of counterions does not vary with the size of the nanogel. In addition, the phase diagram of highly charged nanogels has been studied as a function of both temperature and particle number density, at different salt concentrations. For all the temperatures and salt concentrations investigated, we have observed a liquid-BCC (body centred cubic) crystal transition as the particle concentration increases at relatively low nanogel densities. By further increasing the number concentration, a BCC-FCC (face centred cubic) coexistence appears. Finally, at higher concentrations, the suspensions crystallize into a FCC lattice. These results contradict the theoretical phase diagrams proposed for charged nanogels.

Contenido

Agradecimientos	2
Resumen	5
Abstract	7
1. Introducción	22
1.1. Hipótesis	28
1.2. Objetivos	29
1.2.1. Objetivos particulares	29
2. Marco Teórico	35
2.1. Propiedades estructurales	35
2.1.1. Función de distribución radial	36
2.1.2. Factor de estructura estático	38
2.1.3. Ecuación de Ornstein-Zernike	40
2.2. Potenciales de interacción	41
2.2.1. Doble capa eléctrica	42
2.2.2. Potencial DLVO	44
2.2.3. Potencial de Denton	46
2.2.4. Modelo de Poisson-Boltzmann aplicado a una celda esférica	51
3. Materiales y métodos experimentales	58
3.1. Síntesis de nanogeles de pNIPAM	58
3.2. Dispersión de luz	62
3.2.1. Dispersión de luz estática	66
3.2.2. Dispersión de luz dinámica	73

3.3. Dispositivos experimentales	78
3.3.1. Dispensor de luz 3D-LS	78
3.3.2. Zetasizer Nano ZS90	81
4. Estructura interna y propiedades ópticas de nanogeles de pNIPAM en función de la temperatura	86
4.1. Estructura interna	87
4.2. Propiedades ópticas	93
5. Propiedades estructurales de dispersiones de nanogeles poco cargados	103
5.1. Tamaño y forma de las partículas de nanogel en función de la temperatura y la fuerza iónica	103
5.2. Propiedades estructurales en función de la temperatura y la fuerza iónica	110
6. Propiedades estructurales de dispersiones de nanogeles muy cargados	138
6.1. Caracterización del tamaño de las partículas en función de la concentración de sal y la temperatura	139
6.2. Factores de estructura de sistemas completamente desionizados	140
6.3. Factores de estructura en función de la concentración de partículas, la temperatura y la fuerza iónica	148
7. Conclusiones y perspectivas	165
7.1. Conclusiones	165
7.2. Perspectivas	168
A. Fuerza iónica residual del dióxido de carbono atmosférico en el agua	170

Índice de figuras

2.1. Configuración espacial (parte superior) y función de distribución radial (parte inferior) para un sistema en estado (a) gaseoso, (b) líquido y (c) sólido [6].	38
2.2. Distribución de contraiones (rojo) y co-iones (gris) en torno al coloide con carga superficial negativa inmerso en un solvente.	42
2.3. Potencial de interacción entre partículas en función de la distancia de separación: término electrostático repulsivo $U_{el}(r)$ (línea azul), atractivo Van der Waals $U_{vDW}(r)$ (línea magenta) y total $U_{DLVO}(r)$ (línea verde).	46
2.4. (a) Fracción interna de contraiones (f_{in}) en función del tamaño de los nanogeles de dispersiones con $n=1$ pp/ μm^3 (línea continua azul y línea punteada negra), $n=10$ pp/ μm^3 (línea continua magenta y línea punteada roja) y $n=20$ pp/ μm^3 (línea continua morada y línea punteada verde) cuando la concentración de sal es $0.1 \mu\text{M}$ y la carga Z es 100 y 700, respectivamente. (b) f_{in} en función del tamaño de los nanogeles para dispersiones con las mismas concentraciones de partículas y cargas que en (a) cuando la concentración de sal es $10 \mu\text{M}$	48

2.5.	(a) Carga neta (Z^{Neta}) en función del radio de las partículas calculada a partir de la ec.(2.26) donde $Z=100$ (símbolos abiertos) para dispersiones con $n=1$ pp/ μm^3 (símbolos negros), $n=10$ pp/ μm^3 (símbolos rojos) y 20 pp/ μm^3 (símbolos verdes) cuando la concentración de sal es igual a 0.1 μM . (b) Z^{Neta} en función del radio de las partículas en las mismas concentraciones de partículas y carga que en (a) cuando la concentración de sal es igual a 10 μM . (c) Z^{Neta} en función del radio de las partículas donde $Z=700$ (círculos) para dispersiones con $n=1$ pp/ μm^3 (símbolos negros), $n=10$ pp/ μm^3 (símbolos rojos) y 20 pp/ μm^3 (símbolos verdes) y la concentración de sal es igual a 0.1 μM . (d) Z^{Neta} en función del radio de las partículas para las mismas concentraciones de partículas y cargas que en (c) cuando la concentración de sal es igual a 10 μM . . .	50
3.1.	Esquema del proceso de síntesis de nanogeles de pNIPAM, considerando el monómero (NIPAM), entrecruzante (BIS), tensiactivo (SDS) e iniciador (KPS).	60
3.2.	Conductividad de sobrenadantes del sistema S_1 en función del número de pasos de centrifugación. Como referencia, se ha añadido la conductividad medida en el laboratorio del agua pura (línea azul claro) y ultrapura (línea azul marino).	62
3.3.	Esquema de experimento de dispersión	64
3.4.	Estructura interna de un nanogel de pNIPAM. La densidad polimérica decrece gradualmente desde el centro R_{CORE} hasta la superficie de la partícula R_{EXT} . R_{in} es la distancia para la cuál la densidad en masa de la partícula es igual a la mitad del valor que posee en el núcleo de la misma.	69
3.5.	Estructura, factor de estructura estático $S(q)$, función de distribución radial, $g(r)$ y posición del pico principal, q_{max} de un sistema coloidal en estado líquido (A) y cristalino (B).	71
3.6.	Ejemplo de la intensidad dispersada por nanogeles de pNIPAM cuando la temperatura es 25°C de una muestra concentrada (A) y una muy diluida (B). (C) Factor de estructura resultante de la muestra calculado a partir de la ec.(3.22).	73
3.7.	Comportamiento de la función de auto-correlación de la intensidad dispersada.	74

3.8.	<i>Fluctuaciones de la intensidad dispersada y función de autocorrelación de la intensidad dispersada menos uno, $g^{(2)}(q, \tau) - 1$ en función del tiempo.</i>	75
3.9.	<i>Esquema de correlación cruzada 3D donde los vectores de onda \mathbf{k}_{i1} y \mathbf{k}_{i2} corresponden a los haces incidentes en la muestra, mientras que, \mathbf{k}_{s1} y \mathbf{k}_{s2} son los vectores de onda de los haces dispersados. Nótese que ambos vectores de dispersión \mathbf{q}_1 y \mathbf{q}_2 son idénticos y paralelos.</i>	80
3.10.	<i>Esquema del dispositivo experimental 3D-LS.</i>	82
3.11.	<i>Esquema del dispositivo Zetasizer Nano ZS90 [28].</i>	82
4.1.	<i>(a) Factores de forma medidos a 20° C (cuadrados negros), 25° C (círculos rojos), 30° C (triángulos azules), 33.5° C (rombos verdes) y 40° C (estrellas naranjas) y sus correspondientes ajustes realizados utilizando el modelo presentado en la ec.(3.15) (línea continua). (b) Parámetros estructurales: radio del núcleo (línea negra punteada), radio de giro (círculos azules) y radio hidrodinámico (cuadrados rojos). (c) Razón entre el radio de giro y el radio hidrodinámico, $R_g(T)/R_H(T)$, de las partículas S_1 en función de la temperatura.</i>	89
4.2.	<i>(a) Factores de forma medidos a las temperaturas de 20° C (cuadrados negros), 25° C (círculos rojos), 30° C (triángulos azules), 33.5° C (rombos verdes) y 40° C (estrellas naranjas) y sus correspondientes ajustes realizados utilizando el modelo presentado en la ec.(3.15) (línea continua). (b) Parámetros estructurales: radio del núcleo (línea negra punteada), radio de giro (círculos azules) y radio hidrodinámico (cuadrados rojos). (c) Razón entre el radio de giro y el radio hidrodinámico, $R_g(T)/R_H(T)$, de las partículas S_2 en función de la temperatura.</i>	91
4.3.	<i>Radio hidrodinámico en función de la temperatura del sistema S_2, aumentando la temperatura de 20° C a 40° C (cuadrados negros) y disminuyéndola de 40° C a 20° C (círculos rojos). La línea gris continua es el ajuste de los datos a una función $R_H = A(T_c - T)^\alpha$ utilizado para calcular la temperatura de transición $T_c = (35.1 \pm 0.1)^\circ C$.</i>	92
4.4.	<i>Índice de refracción efectivo en función de concentración de partículas y la temperatura para dispersiones de nanogeles del sistema S_1.</i>	93
4.5.	<i>Variación del cuadrado del índice de refracción efectivo de dispersiones de nanogeles en función de la fracción de volumen cuando la temperatura es 20° C, en el caso del sistema S_1.</i>	95

4.6.	Índice de refracción en función de la temperatura de nanogeles de pNI-PAM, n_{NG} , del sistema S_1 (círculos rojos), S_2 (triángulos morados) y del agua, n_W (cuadrados azules).	96
4.7.	(I) Caja radial de dimensión R_{in} , $a(r)$ y (II) función gaussiana, $b(r)$. La convolución entre ambas funciones representa la dependencia radial del índice de refracción, $n(r)$ de las partículas de S_1 medida a $30^\circ C$. . .	98
4.8.	(a) Perfil radial del índice de refracción de S_1 y (b) perfil radial del índice de refracción de S_2 para tres temperaturas: $20^\circ C$ (línea azul continua), $30^\circ C$ (línea roja punteada) y $40^\circ C$ (línea negra discontinua). Adicionalmente, las líneas verticales representan los radios del núcleo y los radios externos correspondientes a distintas temperaturas. Inserto: Índice de refracción del núcleo en función de la temperatura.	99
5.1.	Radio hidrodinámico del nanogel en función de la temperatura, cuando éstos están dispersados en agua sin sal o $0 \mu M$ (cuadrados negros), $1 \mu M$ (círculos rojos) y $10 \mu M$ de NaCl (triángulos verdes) para el sistema S_3 . La línea continua representa un ajuste de los datos experimentales a la función $R_H = A(T_c - T)^\alpha$ [7], para determinar $T_c = (32.1 \pm 0.1)^\circ C$, la cuál se muestra con una línea vertical discontinua.	104
5.2.	Radio hidrodinámico en función de la temperatura cuando la concentración salina es $10 \mu M$ de NaCl aumentando la temperatura de $24.7^\circ C$ a $34.9^\circ C$ (estrellas moradas) y disminuyéndola de $34.9^\circ C$ a $24.7^\circ C$ (pentágonos azules).	106
5.3.	Factores de forma en función de la magnitud del vector de dispersión para dos condiciones salinas: sin sal o $0 \mu M$ (cuadrados negros) y $10 \mu M$ de NaCl (triángulos rojos) medidos a $24.7^\circ C$ (símbolos completos) y $34.9^\circ C$ (símbolos huecos). En línea continua se traza el ajuste correspondiente considerando la aproximación de Rayleigh-Gans-Debye. . . .	107
5.4.	(a) Radios obtenidos del ajuste del factor de forma experimental usando la teoría RGD, R_{SLS} (símbolos sólidos) y radio de giro, R_g (símbolos huecos) en función de la temperatura para las condiciones salinas: agua sin sal (cuadrados negros), $1 \mu M$ (círculos rojos) y $10 \mu M$ de NaCl (triángulos verdes). (b) Razón entre el radio de giro y radio hidrodinámico, $R_g(T)/R_H(T)$ en función de la temperatura para las mismas concentraciones de sal que en (a).	109

- 5.5. *Evolución temporal del $S(q)$ de una muestra del sistema S_3 con $n=1.4$ pp/ μm^3 medido a 24.7°C en contacto con resinas intercambiadoras de iones. En la parte superior derecha de la figura se indica el tiempo de desionización: sin resinas (cuadrados negros), una semana (círculos rojos), dos semanas (triángulos verdes), cuatro semanas (triángulos azules) y cinco semanas (rombos magentas). Las líneas continuas son cálculos de ecuaciones integrales donde se ha supuesto el potencial de interacción de Denton con una carga real efectiva de $Z_{ef}=548$ y las concentraciones de sal son las que se indican en la tabla (5.1). 112*

- 5.6. *(a) $S(q)$ de una muestra del sistema S_3 completamente desionizada con $n=1.4$ pp/ μm^3 en función de la temperatura: 24.7°C (cuadrados negros), 29.6°C (círculos rojos), 31.1°C (triángulos verdes), 33.2°C (triángulos azules) y 34.9°C (rombos magentas). Las líneas continuas representan los cálculos teóricos de $S(q)$ considerando el potencial Yukawa, ver ec.(5.1) y la relación de cierre HNC. (b) $S(q_{max})$, en función de la temperatura, la línea punteada representa la dependencia de $S(q_{max})$ en función de la fracción de llenado predicha por la teoría considerando constante la carga neta efectiva, $Z_{ef}^{Neta}=525$. (c) Valores de la carga neta efectiva, obtenida a partir del ajuste de los $S(q)$ medidos en función de la temperatura. La línea azul punteada representa la carga renormalizada o efectiva considerando partículas duras con $Z_{real}=549$, la línea roja continua son las cargas netas calculadas con la ecuación de Poisson-Boltzmann, suponiendo una carga real $Z=620$, y la línea roja punteada es esta carga neta renormalizada o efectiva, ver ec.(2.35). 116*

- 5.7. (a) $S(q)$ de una muestra del sistema S_3 parcialmente desionizada con $n=1.4$ pp/ μm^3 en función de la temperatura: 24.7°C (cuadrados negros), 29.6°C (círculos rojos), 31.1°C (triángulos verdes), 33.2°C (triángulos azules) y 34.9°C (rombos magentas). Las líneas continuas representan los cálculos teóricos de $S(q)$ considerando el potencial Yukawa, ver ec.(5.1) y la relación de cierre HNC. (b) $S(q_{\text{max}})$ en función de la temperatura. La línea punteada representa la dependencia de $S(q_{\text{max}})$ en función de la fracción de llenado obtenida experimentalmente (símbolos), y la obtenida con ecuaciones integrales, manteniendo la carga neta efectiva constante $Z_{\text{ef}}^{\text{Neta}}=470$. (c) Valores de la carga neta efectiva obtenida de los ajustes teóricos de $S(q)$ mostrados en (a) (símbolos). Los valores teóricos de la carga renormalizada o efectiva para coloides duros cargados y las cargas netas efectivas obtenidas resolviendo el modelo de celda de Poisson-Boltzmann para coloides permeables en presencia de sal se muestran como línea punteada azul y discontinua roja, respectivamente. 118

- 5.8. (a) Factor de estructura de una muestra del sistema S_3 completamente desionizada con $n=7.0$ pp/ μm^3 en función de la temperatura: 24.7°C (cuadrados negros), 29.6°C (círculos rojos), 31.1°C (triángulos verdes), 33.2°C (triángulos azules) y 34.9°C (rombos magentas). Las líneas continuas representan los $S(q)$ teóricos correspondientes a las muestras líquidas obtenidos tras resolver la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando el potencial Yukawa y la relación HNC. (b) Altura del pico principal, $S(q_{\text{max}})$, en función de la temperatura. (c) Carga neta efectiva obtenida a partir de los ajustes teóricos de (a) en función de la temperatura. . . 121

- 5.9. (a) Factor de estructura de una muestra del sistema S_3 parcialmente desionizada con $n=7.0$ pp/ μm^3 en función de la temperatura: 24.7°C (cuadrados negros), 29.6°C (círculos rojos), 31.1°C (triángulos verdes), 33.2°C (triángulos azules) y 34.9°C (rombos magentas). Las líneas continuas representan los valores teóricos de la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando el potencial Yukawa y la relación HNC. (b) $S(q_{\text{max}})$ en función de la temperatura. La línea punteada representa la dependencia de $S(q_{\text{max}})$ en función de la fracción de llenado considerando constante la carga neta efectiva, $Z_{\text{ef}}^{\text{Neta}}=505$. (c) Carga neta efectiva calculada a partir de los ajustes teóricos mostrados en (a) en función de la temperatura. 123
- 5.10. $S(q)$ de dispersiones de nanogel del sistema S_3 con $n=7.0$ pp/ μm^3 preparadas con agua desionizada (cuadrados) y con $1\ \mu\text{M}$ de NaCl (círculos) medidos a 24.7°C antes (símbolos negros sólidos) y después (símbolos rojos huecos) de calentar la muestra por encima de la LCST. 124
- 5.11. $S(q)$ de dispersiones de nanogel del sistema S_3 con $n=7.0$ pp/ μm^3 y $10\ \mu\text{M}$ de NaCl medidos a 24.7°C para dos muestras (cuadrados negros y círculos rojos, respectivamente) justo después de su preparación (símbolos sólidos). La primera muestra se calentó a 34.9°C y se volvió medir su $S(q)$ tras enfriarla a 24.7°C (cuadrados negros huecos). La segunda muestra se midió 24 horas después sin variar la temperatura (círculos semihuecos rojos) y tras calentar hasta 34.9°C y regresar a 24.7°C (círculos huecos rojos). 126
- 5.12. (a) Factor de estructura de una muestra del sistema S_3 con $n=7.0$ pp/ μm^3 preparada con agua ultrapura sin sal en función de la temperatura: 24.7°C (cuadrados negros), 29.6°C (círculos rojos), 31.1°C (triángulos verdes), 33.2°C (triángulos azules) y 34.9°C (rombos magentas). Las líneas continuas representan los $S(q)$ teóricos obtenidos tras resolver la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando el potencial Yukawa y la relación HNC. (b) Altura del pico principal, $S(q_{\text{max}})$, en función de la temperatura, la línea punteada representa la dependencia de $S(q_{\text{max}})$ en función de la fracción de llenado considerando constante la carga neta efectiva, $Z_{\text{ef}}^{\text{Neta}}=518$. (c) Carga neta efectiva, $Z_{\text{ef}}^{\text{Neta}}$ calculada a partir de los ajustes teóricos de (a) en función de la temperatura. 128

- 5.13. (a) Factor de estructura de una muestra del sistema S_3 con $n=7.0$ pp/ μm^3 y $1 \mu\text{M}$ de NaCl en función de la temperatura: 24.7°C (cuadrados negros), 29.6°C (círculos rojos), 31.1°C (triángulos verdes), 33.2°C (triángulos azules) y 34.9°C (rombos magentas). Las líneas continuas representan los valores teóricos de la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando el potencial Yukawa y la relación HNC. (b) Altura del pico principal, $S(q_{\text{max}})$, en función de la temperatura, la línea punteada representa la dependencia de $S(q_{\text{max}})$ en función de la fracción de llenado considerando constante la carga neta efectiva, $Z_{\text{ef}}^{\text{Neta}}=465$. (c) Carga neta efectiva, $Z_{\text{ef}}^{\text{Neta}}$ calculada de los ajustes teóricos de (a) en función de la temperatura. 129
- 5.14. (a) Factor de estructura de una muestra del sistema S_3 con $n=7.0$ pp/ μm^3 y $10 \mu\text{M}$ de NaCl en función de la temperatura: 24.7°C (cuadrados negros), 29.6°C (círculos rojos), 31.1°C (triángulos verdes), 33.2°C (triángulos azules) y 34.9°C (rombos magentas). Las líneas continuas representan los valores teóricos de la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando el potencial Yukawa y la relación HNC. (b) Altura del pico principal, $S(q_{\text{max}})$, en función de la temperatura, la línea punteada representa la dependencia de $S(q_{\text{max}})$ en función de la fracción de llenado considerando constante la carga neta efectiva, $Z_{\text{ef}}^{\text{Neta}}=395$. (c) Carga neta efectiva, $Z_{\text{ef}}^{\text{Neta}}$ calculada de los ajustes teóricos de (a) (símbolos huecos) y carga neta sin renormalizar obtenida con la ecuación de PB en función de la temperatura (línea roja continua). 130
- 5.15. (a) $S(q_{\text{max}})$ en función de la temperatura de muestras del sistema S_3 con $n=7.0$ pp/ μm^3 y a distintas concentraciones de sal: completamente desionizada (cuadrados negros), parcialmente desionizada (círculos rojos), agua sin sal (triángulos verdes), $1 \mu\text{M}$ de NaCl (triángulos azules) y $10 \mu\text{M}$ de NaCl (rombos magenta). (b) $Z_{\text{ef}}^{\text{Neta}}$ obtenidas de los ajustes teóricos de los factores de estructura en función de la temperatura. . . . 131

- 5.16. Cargas netas efectivas adimensionales $Z_{ef}^{Neta} \lambda_B / R$ obtenidas a partir de los ajustes de los $S(q)$ experimentales de dispersiones del sistema S_3 con $n=1.4$ pp/ μm^3 (símbolos huecos) y con $n=7.0$ pp/ μm^3 (símbolos sólidos) con distintas concentraciones de sal: completamente desionizada (cuadrados negros), parcialmente desionizada (círculos rojos), agua ultrapura (triángulos verdes), 1 μM de NaCl (triángulos azules) y 10 μM de NaCl (rombos magenta). Valores de $Z_{ef}^{Neta} \lambda_B / R_H$ calculados resolviendo el modelo, ver de la ec.(2.28) a la ec.(2.36), y renormalizados (líneas), ver las ec.(2.35) y ec.(2.36), en función de la fracción de llenado. 133
- 5.17. (a) Carga neta efectiva, Z_{ef}^{Neta} en función del radio hidrodinámico, R_H de dispersiones de nanogeles del sistema S_3 con $n=1.4$ pp/ μm^3 con distintas concentraciones de sal: completamente desionizada (cuadrados negros abiertos) y parcialmente desionizada (círculos rojos abiertos). (b) Z_{ef}^{Neta} en función del radio hidrodinámico, R_H de dispersiones de nanogeles con $n=7.0$ pp/ μm^3 con las concentraciones de sal de: completamente desionizada (cuadrados negros) y parcialmente desionizada (círculos rojos), agua sin sal (triángulos verdes), 1 μM de NaCl (triángulos azules) y 10 μM de NaCl (rombos magenta). 134
- 6.1. Radio hidrodinámico de dispersiones diluidas de nanogeles de S_2 con agua sin sal o H_2O (cuadrados negros), 10 μM (círculos rojos), 25 μM (triángulos verdes) y 50 μM de NaSCN (triángulos azules) en función de la temperatura. 140
- 6.2. $S(q)$ de una dispersión de nanogeles del sistema S_2 en agua ultrapura con $n=1$ pp/ μm^3 : sin resinas (cuadrados negros) y después de estar en contacto con resinas durante 24 horas (círculos rojos) a 24.7°C. 141
- 6.3. $S(q)$ de dispersiones de nanogeles del sistema S_2 en condiciones completamente desionizadas con los siguientes factores de dilución: 21 veces (cuadrados negros), 16 veces (círculos rojos), 14 veces (triángulos verdes), 7 veces (triángulos azules), 4 veces (rombos magentas), 3 veces (triángulos verde olivo), 2 veces (hexágonos morados), 1.4 veces (estrellas grises) y sin diluir (pentágonos naranjas) medidos a las temperaturas de (a) 24.7°C, (b) 31.1°C y (c) 36.0°C. 143

- 6.4. q_{max} en función de la raíz cúbica de la concentración de partículas $n^{1/3}$ de las dispersiones completamente desionizadas con distintos factores de dilución: 21 veces (cuadrados negros), 16 veces (círculos rojos), 14 veces (triángulos verdes), 7 veces (triángulos azules), 4 veces (rombos magentas), 3 veces (triángulos verde olivo), 2 veces (hexágonos morados), 1.4 veces (estrellas grises) y sin diluir (pentágonos naranjas) medidos a 24.7°C. La línea negra punteada representa un ajuste lineal. 145
- 6.5. Diagrama de fases en función de la concentración de partículas y la temperatura de sistemas completamente desionizados. En él se observan sistemas en estado cristalino tipo BCC (círculos rojos), coexistencia entre BCC y FCC (triángulos bicolor rojo/verde) y red FCC (triángulos verdes). Las líneas grises punteadas delimitan las distintas regiones encontradas. 146
- 6.6. (a) Fotografía de 3 dispersiones de nanogeles completamente desionizadas: (I) $n=3.76 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (cristal BCC), (II) $n=7.86 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ coexistencia BCC/FCC y (III) $n=12.10 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (cristal FCC). (b) Factor de estructura de las dispersiones mencionadas en (a). 148
- 6.7. $S(q)$ de una muestra del sistema S_2 con $n=1.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ en agua medidos a 24.7°C, obtenidos normalizando la señal dispersada por la señal correspondiente a una muestra muy diluida de partículas (cuadrados negros) y por la señal correspondiente a una muestra con la misma concentración de partículas pero donde las interacciones han sido apantalladas añadiendo 5 mM de NaSCN (cuadrados rojos). 149
- 6.8. (a) $S(q)$ experimentales correspondientes al sistema S_2 , para $n=1.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (cuadrados), $1.3 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (círculos), $1.5 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (triángulos), $3.33 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (rombos) y $5.55 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (estrellas) y con 4 μM de NaSCN a las temperaturas de 24.7°C (símbolos negros), 31.1°C (símbolos rojos) y 36.0°C (símbolos verdes). Las líneas continuas representan los ajustes teóricos de la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando el potencial tipo Yukawa y la cerradura HNC. (b) $S(q_{max})$ experimental (símbolos huecos) y teórico (líneas negras punteadas) considerando que la carga neta efectiva obtenida en (a) a 24.7°C no cambia con la temperatura y es igual a 1350, 1360, 1410, 870 y 790, respectivamente. 151

- 6.9. (a) $S(q)$ experimentales del sistema S_2 , para $n=1.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (cuadrados), $1.3 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (círculos), $1.5 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (triángulos), $3.33 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (rombos) y $5.55 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (estrellas) y con $25 \mu\text{M}$ de NaSCN a 24.7°C (símbolos negros), 31.1°C (símbolos rojos) y 36.0°C (símbolos verdes). Las líneas continuas representan los ajustes teóricos de la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando el potencial tipo Yukawa y la cerradura HNC. (b) $S(q_{\text{max}})$ experimental (símbolos huecos) y teórico (líneas negras punteadas) considerando que la carga neta efectiva obtenida en (a) a 24.7°C no cambia con la temperatura y es igual a 680, 700, 1200, 1050 y 850, respectivamente. 155
- 6.10. (a) $S(q)$ experimentales del sistema S_2 , para $n=1.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (cuadrados), $1.3 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (círculos), $1.5 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (triángulos), $3.33 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (rombos) y $5.55 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (estrellas) y con $50 \mu\text{M}$ de NaSCN a 24.7°C (símbolos negros), 31.1°C (símbolos rojos) y 36.0°C (símbolos verdes). Las líneas continuas representan los ajustes teóricos de la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando el potencial tipo Yukawa y la cerradura HNC. (b) $S(q_{\text{max}})$ experimental (símbolos huecos) y teórico (líneas negras punteadas) considerando que la carga neta efectiva obtenida en (a) a 24.7°C no cambia con la temperatura y es igual a 1020, 940, 990, 830 y 540, respectivamente. 157
- 6.11. $Z_{\text{ef}}^{\text{Neta}}$ obtenidas a partir de los ajustes de los $S(q)$ experimentales de dispersiones de nanogeles en función de la concentración de partículas y la temperatura cuando la concentración de sal en el medio es (a) $4 \mu\text{M}$ de NaSCN , (b) $25 \mu\text{M}$ de NaSCN y (c) $50 \mu\text{M}$. Las temperaturas a las que se midieron los $S(q)$ son 24.7°C (cuadrados negros), 31.1°C (círculos rojos) y 36.0°C (triángulos verdes). 159
- 6.12. $Z_{\text{ef}}^{\text{Neta}}$ obtenidas a partir de los ajustes de los $S(q)$ experimentales de dispersiones de nanogeles con $n=1.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (cuadrados), $1.3 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (círculos), $1.5 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (triángulos), $3.33 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (rombos) y $5.55 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (estrellas) en comparación con los valores teóricos obtenidos a partir de la resolución de la ecuación de PB para partículas permeables y aplicar renormalización (líneas), en función de la fracción de llenado para concentraciones de sal (a) $9 \mu\text{M}$, (b) $30 \mu\text{M}$, (C) $55 \mu\text{M}$ 161

Capítulo 1

Introducción

La materia condensada blanda forma parte de la vida cotidiana, algunos ejemplos son la pasta de dientes, las arcillas, la gelatina, la mayonesa, entre otros. El término se refiere a sistemas cuya estructura puede ser fácilmente deformada ante fluctuaciones térmicas o esfuerzos. De acuerdo a Masao Doi, sus principales características son tener una gran respuesta no lineal ante estímulos externos y un largo tiempo de relajación [1]. Algunos ejemplos de estos sistemas son los polímeros, materiales granulares, coloides, geles, cristales líquidos, materiales biológicos, entre otros. Los polímeros son uno de los más estudiados, tal que en 1991, Pierre-Gilles de Gennes obtuvo el Premio Nobel de Física por explicar cómo se deforman e introdujo el término de *soft matter* a la comunidad científica [2]. La razón para estudiar a los polímeros es porque pueden formar distintas estructuras moleculares, desde cadenas lineales hasta redes entrecruzadas conocidas como geles. Además, en algunos casos pueden ser sensibles a estímulos externos físicos (temperatura [3], luz, campos eléctricos o magnéticos [4]) o químicos (pH [5], fuerza iónica), por lo que se les conoce como *polímeros inteligentes* [6] y sus aplicaciones están en diferentes rubros de la ciencia y la tecnología.

Una de las estructuras poliméricas más estudiadas es el microgel. Este término fue mencionado por primera vez por Baker para describir una red entrecruzada de latex de polibutadieno [7]. En la actualidad, un microgel se define como una red polimérica de tamaño micrométrico inmersa en un solvente. En el caso de que los microgeles posean tamaños inferiores a la micra, se denominan nanogeles [8]. También se les conoce como hidrogeles cuando el solvente que absorben es agua, debido a la presencia de grupos funcionales hidrófilos como -COOH, -CONH, etc. en los polímeros que los conforman

[9]. Plamper y Richtering consideran que los microgeles reúnen lo mejor de los coloides, los polímeros y los surfactantes, debido a que su interacción puede modelarse como un sistema coloidal y son susceptibles al medio que los rodea [10]. Al ser una red tridimensional de polímeros, también pueden responder a cambios en la temperatura [11], el pH [12] o el campo magnético [13]. La respuesta a estos estímulos, que puede ser un cambio en la tensión o en el volumen de los nanogeles, ha sido muy útil para la liberación, retención o absorción de fármacos [14], biosensores [15], microlentes [16] e incluso en la industria textil [17]. Estos materiales inteligentes, como también se les conoce, se pueden clasificar por el tipo de entrecruzamiento de la red, por los estímulos a los que son sensibles, por el tipo de carga, etc. Respecto a los enlaces que unen la red tridimensional pueden ser físicos o químicos. El primer tipo son uniones generadas a partir de fuerzas atractivas no covalentes entre las cadenas de polímeros (Van der Waals) y, en su mayoría, tienen aplicaciones en la encapsulación de material biológico [18]. En el segundo tipo, los enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas son los responsables del entrecruzamiento y dan lugar a estructuras más estables [19]. Según la carga electrostática que posean pueden ser neutros o iónicos (aniónicos o catiónicos). De esta manera, se pueden hacer diversas combinaciones para obtener nanogeles muy particulares que posean aplicaciones específicas.

Existen diferentes técnicas para sintetizar nanogeles. La polimerización por emulsión es la más utilizada, ya que permite tener una amplia distribución de tamaños y puede ocurrir en presencia de surfactante (EP) o ausencia de surfactante (SFEP) [20]. En ambos casos se requiere del monómero, un agente entrecruzante que controla la densidad de la red y un iniciador iónico que desencadena la reacción y estabiliza electrostáticamente a las partículas. La ventaja de añadir surfactante es que se puede modular el tamaño de los nanogeles, pero posee el inconveniente de que al finalizar la polimerización se debe eliminar completamente. Trabajando en esa dirección, en 1986 Pelton y Chibante publicaron un artículo donde se sintetizaron nanogeles de poli-N-isopropilacrilamida o pNIPAM, cuya estructura química es $(C_6H_{11}NO)_n$ por medio de polimerización en emulsión en ausencia de surfactante (SFEP) [21]. Este polímero posee una transición de fase cuando incrementa la temperatura en el solvente, conocida como temperatura crítica de solución (LCST)¹ comprendida entre los 32-34 °C [22]. Los responsables de esta transición son los grupos amida (hidrófilos) e isopropil (hidrófobos)

¹Temperatura por encima de la cual ocurre una separación de fase entre el polímero y el solvente.

presentes en el polímero. A temperaturas inferiores a la LCST las moléculas de agua se localizan alrededor de las cadenas poliméricas y forman puentes de hidrógeno con los grupos amida, provocando que el nanogel se encuentre en un estado hinchado. Conforme incrementa la temperatura, estos enlaces de hidrógeno se rompen, desencadenando una atracción hidrófoba entre los grupos isopropil e incrementando las interacciones polímero-polímero, lo que ocasiona la expulsión del solvente del interior del nanogel y su colapso [23, 24]. Diversos autores han encontrado que, en el estado hinchado, los nanogeles de pNIPAM poseen el 80-90 % de su volumen ocupado por el solvente [25–28], pero al incrementar la temperatura y ocurrir la transición de fase, la cantidad de agua en su interior se puede reducir hasta un 50 % [29–31]. Este porcentaje depende de la densidad polimérica, es decir, de la cantidad y tipo de entrecruzante presente en la síntesis [32]. El proceso de hinchado-colapsado es reversible y está modulado por la temperatura y la composición del medio, por ejemplo, la concentración de iones [33].

Por tales características, muchos grupos de investigación se han dedicado a conocer y describir la estructura interna de los nanogeles de pNIPAM [34, 35], además de los factores que afectan su forma y tamaño. Para ello, han recurrido a diversas técnicas experimentales, como dispersión de neutrones a bajos ángulos (SANS) [36–38], dispersión de rayos X (SAXS) [39, 40], microscopía electrónica de barrido (SEM) [41] y dispersión de luz estática (SLS) y dinámica (DLS) [42–45]. Gracias a estos estudios se ha comprobado que los nanogeles tienen una estructura porosa y que la densidad de la red polimérica disminuye gradualmente desde el centro hacia la superficie [34]. Stieger y colaboradores propusieron que el perfil radial de la densidad se podía modelar como la convolución de una caja radial con una Gaussiana [36, 46]. Por otro lado, el modelo de Mason y Lin describe que la densidad del polímero en el interior es constante hasta un radio interno y decrece linealmente a cero en la superficie de la partícula [47]. La dispersión de luz es una de las técnicas experimentales más sencillas y menos invasivas que se ha utilizado para obtener la estructura de los nanogeles de pNIPAM. Gracias a ella se encontró que la razón entre el radio de giro y el radio externo de estos nanogeles es similar al de una esfera con densidad homogénea cuando los nanogeles están colapsados y menor que este valor cuando el nanogel está hinchado [48]. Otros trabajos experimentales analizaron la forma y tamaño en función del entrecruzante combinando DLS y SANS. Como resultado, encontraron que la capacidad de colapso de las partículas, dada por la razón de tamaños a bajas y altas temperaturas, disminuye al aumentar

la cantidad de agente entrecruzante [49].

Adicionalmente, también existe un enorme interés en caracterizar la dependencia del índice de refracción de los nanogeles con la temperatura. La transición de fase del polímero pNIPAM produce un cambio en el volumen de las partículas y, por consiguiente, se induce un cambio en el contraste óptico de estos sistemas. A bajas temperaturas, el nanogel encapsula una gran cantidad de agua y su índice de refracción es muy parecido al del solvente. Sin embargo, cuando la partícula colapsa, su índice de refracción aumenta [50–52].

Asimismo, diversos trabajos se han centrado en el efecto de los iones en la LCST y en el tamaño de los nanogeles. Además, dada la similitud entre las dispersiones de nanogeles y los coloides, la estabilidad coloidal de estos sistemas también depende de la concentración salina del medio. La presencia de iones libres apantallan las interacciones electrostáticas entre las partículas y pueden provocar la agregación entre ellas [53]. No hay una explicación definitiva, algunos autores apuntan a la capacidad de los iones para cambiar la estructura del agua [54] y otros, en la adsorción de iones en la superficie coloidal debido a las fuerzas de dispersión [55]. Diversos autores han estimado el radio hidrodinámico en función de la temperatura a distintas concentraciones de cloruro de sodio (NaCl), tiocianato de sodio (NaSCN) y otras sales, con el fin de conocer el impacto de los iones en la LCST [56–60].

Para describir la estabilidad coloidal de suspensiones formadas por nanogeles es necesario conocer las fuerzas de interacción que existen entre las partículas. En el caso de los nanogeles iónicos, éstos poseen carga electrostática (*carga desnuda*) originada por la disociación de algunos grupos presentes en los polímeros al entrar en contacto con un solvente polar como el agua. Resultado de esta disociación se generan contraiones, que son iones con cargas de signo opuesto a la carga del nanogel, los cuáles se sitúan alrededor de las partículas formando la doble capa eléctrica y mantienen la electro-neutralidad de la suspensión. El traslape entre las dobles capas eléctricas de partículas próximas entre sí da lugar a una interacción electrostática repulsiva. Además de esta repulsión, existen fuerzas atractivas entre los microgeles que son resultado de la interacción entre dipolos inducidos en las moléculas de las partículas y del solvente, fuerzas de van der Waals. El balance entre estas fuerzas atractivas y las repulsivas de

origen electrostático es el que determina si una suspensión coloidal es estable o, por el contrario, agregará [61]. Ambas contribuciones están englobadas en la teoría propuesta por Deryaguin, Landau, Verwey, Overbeek (DLVO) donde el potencial de interacción total es la suma de las interacciones atractivas y repulsivas [62, 63]. La interacción repulsiva se expresa en términos de la densidad de iones y la carga renormalizada o efectiva, parámetro experimental que representa la carga con la que una partícula “ve” a la partícula vecina y juega un papel importante en la caracterización de sistemas coloidales muy cargados [64–66]. Sin embargo, en el caso de los nanogeles iónicos, la doble capa eléctrica difiere de los coloides duros cargados, ya que los nanogeles son permeables a los iones que hay en el solvente. Denton, considerando esta peculiaridad de los nanogeles, propuso un potencial entre ellos, que fue derivado para nanogeles poco cargados despreciando los efectos no lineales [67]. En este estudio se introduce un nuevo parámetro conocido como *carga neta*, calculada como la resta entre la carga desnuda y el número de contraiones presentes en el interior del microgel [68]. Esta cantidad permite relacionar el potencial de Denton con el potencial de Yukawa utilizado para describir esferas duras cargadas. Establecido el potencial de interacción entre los nanogeles iónicos, es posible conocer las propiedades estructurales y el diagrama de fases de estas suspensiones. Mediante Mecánica Estadística, la configuración espacial de las partículas en la dispersión coloidal se puede describir en el espacio real a partir de la función de distribución radial o, equivalentemente, en el espacio recíproco mediante el factor de estructura. Estas dos funciones poseen información sobre el grado de correlación promedio entre las posiciones de los coloides. La ecuación de Ornstein-Zernike permite calcular la función de distribución radial de un determinado sistema a partir del potencial de interacción existente entre las partículas. Estudios teóricos sobre las interacciones entre nanogeles realizados en función de la carga del nanogel y de la concentración de partículas han encontrado que la carga neta del nanogel aumenta con la temperatura [69] y han predicho una transición de líquido a cristal cúbico centrado en las caras (FCC) al aumentar la concentración de partículas y, posteriormente, la aparición de una fase cúbica centrada en el cuerpo (BCC) [70, 71]. Estos resultados contradicen lo hallado en coloides duros cargados [72, 73].

Experimentalmente, se han encontrado resultados contradictorios con la teoría respecto al comportamiento de la carga neta en función de la temperatura. Por un lado, se ha demostrado, a través de simulaciones numéricas, que los contraiones son expulsados

del nanogel debido a la disminución de su tamaño al aumentar la temperatura, lo que ocasiona un aumento en la carga neta. La explicación que proponen es que al incrementar la temperatura, las contraiones deben concentrarse en un espacio más pequeño, tal que la repulsión electrostática entre estos iones provoca la expulsión de algunos de ellos del interior de la partícula, derivando en el incremento de la carga neta [74]. Por el contrario, mediante experimentos de dispersión de luz estática y dinámica, se determinó que la carga neta efectiva disminuye con la temperatura [75]. Este comportamiento ha sido reforzado por otro trabajo donde se incluyeron experimentos de conductividad de sistemas diluidos en condiciones cuasi-desionizadas. Como resultado se encontró que el número de contraiones en el interior aumenta cuando el nanogel colapsa, lo cual indica que la carga neta decrece al disminuir el tamaño de estas partículas [76]. Estas discrepancias entre los resultados experimentales y la teoría son un aliciente para analizar el comportamiento de la carga neta en función de la temperatura en nanogeles cargados electrostáticamente.

Otro de los resultados controvertidos encontrados en este tipo de sistemas se relaciona con el diagrama de fases determinado al aumentar la concentración de nanogeles cargados. Estudios teóricos [70] y experimentales [77] muestran que la transición ocurre desde un líquido a un cristal FCC, para luego transitar a uno BCC. Sin embargo, otros autores han encontrado experimentalmente que la transición tiene lugar de un líquido a un cristal tipo BCC [78, 79], aunque en el caso de Gasser et. al. [78] los autores creen que los cristales BCC encontrados son metaestables.

La variedad de estudios y resultados, tanto teóricos como experimentales, muestran que aún no se posee una descripción completa de la estructura interna de estas partículas ni de las propiedades estructurales de las dispersiones, así como la dependencia de éstas con la temperatura, la concentración de partículas o de iones en el medio. Por este motivo, en la presente tesis, se estudió y obtuvo experimentalmente la configuración espacial de nanogeles cargados electrostáticamente en función de distintos parámetros.

Para llevar a cabo esta meta se ha propuesto que la tesis esté estructurada en siete capítulos, empezando por el presente donde se ha planteado un panorama general sobre las dispersiones de nanogeles de pNIPAM cargados electrostáticamente, junto con la hipótesis y los objetivos de este trabajo. Para cumplir estos propósitos se recurre

al formalismo de la Mecánica Estadística para teoría de líquidos, es decir, se presenta la teoría de funciones de distribución radial, la ecuación de Ornstein-Zernike y los potenciales efectivos que caracterizan las interacciones entre nanogeles iónicos. Esta información se presenta en el *Capítulo 2*. Posteriormente, en el *Capítulo 3* se desarrolla la metodología que describe la síntesis de los sistemas analizados y las técnicas experimentales utilizadas para caracterizarlos. Expuestos los fundamentos teóricos y las técnicas experimentales aquí empleadas, se presentan los capítulos de resultados. En el *Capítulo 4* se muestran los resultados correspondientes a la estructura interna y las propiedades ópticas como función de la temperatura de nanogeles de pNIPAM, donde se incluye un método que permite describir la dependencia del índice de refracción con la temperatura y vincularlo con la forma y tamaños característicos de los nanogeles. En los siguientes dos capítulos se presentan los resultados experimentales sobre la configuración espacial promedio de nanogeles cargados en función de la temperatura y la concentración de iones en el medio. En el *Capítulo 5* se caracterizan nanogeles con baja carga electrostática y en el *Capítulo 6* se estudian nanogeles altamente cargados. En ambos capítulos se comparan los resultados experimentales con las propiedades estructurales calculadas por medio de teoría de líquidos, de los cuales se obtiene la carga neta en función de la temperatura, la concentración de iones y el número de partículas. Alternativamente, para entender el comportamiento de la carga neta con estos parámetros, los resultados experimentales han sido comparados con los valores teóricos obtenidos a partir de la resolución de la ecuación de Poisson-Boltzmann en una celda esférica. Finalmente, en el *Capítulo 7* se presentan de manera resumida los principales resultados experimentales y teóricos encontrados, así como una discusión sobre los mismos. Adicionalmente, se plantean posibles proyectos para complementar la caracterización de los sistemas estudiados. Al final del trabajo, en el Apéndice A, debido a la importancia de la fuerza iónica residual en las interacciones electrostáticas, se muestra un cálculo para estimar la fuerza iónica presente en sistemas que han sido expuestos al ambiente producto de la solubilidad del dióxido de carbono en el agua.

1.1. Hipótesis

El cambio en las propiedades ópticas de las dispersiones de nanogeles con la temperatura se debe a cambios en su estructura interna. De esta manera, creemos que va a ser posible describir el comportamiento del índice de refracción de estas partículas a

partir de la caracterización estructural de las mismas.

Es necesario considerar la permeabilidad de los nanogeles a los iones para poder describir las interacciones electrostáticas entre ellos. La dependencia de la carga neta con la temperatura, en el caso de los microgeles, está relacionada con el balance entre las interacciones electrostáticas y estéricas. La fracción de contraiones presentes en el interior de los microgeles va a depender, principalmente, del tamaño del microgel, su carga electrostática, la concentración de microgeles en la dispersión y la fuerza iónica del solvente donde están suspendidos.

1.2. Objetivos

Determinar y analizar las propiedades estructurales de nanogeles de pNIPAM en función de la temperatura, la fuerza iónica y la concentración de partículas para suspensiones de nanogeles con distinta carga electrostática.

1.2.1. Objetivos particulares

- Caracterizar la estructura interna y las propiedades ópticas de nanogeles de pNIPAM cargados electrostáticamente en función de la temperatura por medio de dispersión de luz y refractometría. Posteriormente, establecer un modelo que relacione los parámetros estructurales con el índice de refracción.
- Obtener experimentalmente el factor de estructura estático de dispersiones de nanogeles con distinta carga superficial en función de la temperatura, la concentración de iones y partículas.
- Determinar los diagramas de fases de equilibrio de las dispersiones de nanogeles de pNIPAM cargados electrostáticamente.
- Analizar los factores de estructura medidos de las dispersiones que se encuentren en estado líquido, considerando que el potencial de interacción efectivo depende de la temperatura, para determinar la dependencia de la carga neta con el tamaño de los nanogeles y la concentración de iones.
- Identificar el tipo de red cristalina de las muestras que se encuentran en estado sólido mediante el análisis de sus factores de estructura.

Referencias

- [1] Masao Doi, Soft Matter Physics, Oxford 2013.
- [2] P. G. de Gennes y J. Badoz, Fragile objects: soft matter, hard science, and the thrill of discovery, Springer-Verlag New York, Inc. (1996).
- [3] M. Heskins y J. E. Guillet, J. Macromol. Sci., Chem. **2** (1968) 1441.
- [4] J. Thévenot, H. Oliveira *et.al.*, Chem. Soc. Rev., **42** (2013) 7099.
- [5] S. Dai, P. Ravi y K. C. Tam, Soft Matter, **4** (2008) 435.
- [6] M. R. Aguilar y J. San Román, Capítulo 1: Introduction to smart polymers and their applications, en Smart Polymers (eds M. R. Aguilar y J. San Román) Woodhead Publishing Elsevier, United Kingdom (2014) pp. 1-7.
- [7] W. O. Baker, Rubber Chem. Technol. **22** (1949) 935.
- [8] A. Pich y W. Richtering, Polymer Science: A Comprehensive Reference **6** (2012) 309.
- [9] K. Zhang, X. Y. Wu, C. C. Chu, Biomaterials **25** (2004) 4719.
- [10] F. A. Plamper y W. Richtering, Accounts of Chemical Research **50** (2017) 131.
- [11] J. Wu , Z. G. Su y G. H. Ma, Int. J. Pharm. **31** (2006) 1.
- [12] G.H. Chen y A. S. Hoffman, Nature **373** (1995) 49.
- [13] M. Zrinyi, Colloid Polym. Sci. **27** (2000) 98.
- [14] C. Ma, Y. Shi *et. al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **54** (2015) 7376.
- [15] L. V. Sigolaeva, S. Yu. Gladys *at. al.*, Biomacromolecules **15** (2014) 3735.

-
- [16] L. A. Lyon, G. R. Hendrickson *et. al.*, Capítulo 14: Exploiting the Optical Properties of Microgels and Hydrogels as Microlenses and Photonic Crystals in Sensing Applications, en *Microgel Suspensions* (eds A. Fernandez-Nieves, H. M. Wyss, J. Mattsson y D. A. Weitz) Weinheim, Germany (2011) pp. 357-372.
- [17] A. Bashari, N. Hemmati Nejad y A. Pourjavadi, *J. Text. I.* **104** (2013) 1145.
- [18] S. Nayak y L. A. Lyon, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **44** (2005) 7686.
- [19] W. E. Hennink, C. F. van Nostrum, *Adv. Drug Delivery Rev.* **54** (2002) 137.
- [20] B.R. Saunders y B. Vincent, *Adv. Colloid Interface Sci.* **80** (1999) 1.
- [21] R. H. Pelton y P. Chibante, *Colloids and Surfaces* **20** (1986) 241.
- [22] C. Wu, *Polymer* **39** (1998) 4609.
- [23] H.G. Schild, *Prog. Polym. Sci.* **17** (1992) 163.
- [24] N. Welsch, M. Ballauff, Y. Lu, Microgels as Nanoreactors: Applications in Catalysis, en *Chemical Design of Responsive Microgels* (eds. A. Pich, W. Richtering), *Advances in Polymer Science*, **234** Springer, Berlin, Heidelberg.
- [25] C. Wu, S. Zhou, *Macromolecules* **28** (1995) 8381.
- [26] A. Burmistrova, R. Steitz y R. von Klitzing, *Chem. Phys. Chem* **11** (2010) 3571.
- [27] J. E. Wong y W. Richtering, Surface Modification of Thermoresponsive Microgels via Layer-by-Layer Assembly of Polyelectrolyte Multilayers, en *Smart Colloidal Materials. Progress in Colloid and Polymer Science* **133** Springer, Berlin, Heidelberg (2006) pp.45-51.
- [28] M. Yang, C. Liu *et.al.*, *Soft Matter* **13** (2017) 2663.
- [29] T. Still, K. Chen *et.al.*, *Journal of Colloid and Interface Science* **405** (2013) 96.
- [30] R. Pelton, *Adv. Colloid Interf. Sci.* **85** (2000) 1.
- [31] B. R. Saunders, *Langmuir* **20** (2004) 3925.
- [32] G. R. Deen y J. S. Pedersen, *Cogent Chemistry* **1** (2015) 1012658.

-
- [33] H. Kawasaki, S. Sasaki y H. Maeda, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 4184.
- [34] B. R. Saunders, N. Laajam *et.al.*, *Adv. Colloid Interface Sci.* **147** (2009) 251.
- [35] T. Gilányi, I. Varga *et.al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 1973.
- [36] M. Stieger, W. Richtering *et. al.*, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 6197.
- [37] B. Sierra-Martin, J. Rubio-Retama *et.al.*, *Adv. Colloid Interface Sci.* **205** (2014) 113.
- [38] J. J. Lietor-Santos, U. Gasser *et.al.*, *J. Chem. Phys.* **133** (2010) 034901.
- [39] G. Deen, T. Alsted *et.al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 3108.
- [40] N. Dingenouts, S. Seelenmeyer *et.al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2011) 1169.
- [41] K. Horigome y D. Suzuki, *Langmuir* **28** (2012) 12962.
- [42] K. Kratz y T. Hellweg *et.al.*, *Polymer* **42** (2011) 6631.
- [43] L. Arleth, X. Xia *et. al.*, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **43** (2005) 849.
- [44] H. Senff y W. Richtering, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 1705.
- [45] I. Varga, T. Gilányi *et.al.*, *J Phys Chem B* **105** (2011) 9071.
- [46] M. Stieger, J. J. Pedersen *et.al.*, *Langmuir* **20** (2004) 7283.
- [47] T. G. Mason y M. Y. Lin, *Phys. Rev. E* **71** (2005) 040801.
- [48] F. Scheffold, P. Díaz-Leyva *et.al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 128304.
- [49] W. Richtering, I. Berndt y J. S. Pedersen, Capítulo 5: Determination of Microgel Structure by Small-Angle Neutron Scattering, en *Microgel Suspensions* (eds A. Fernández-Nieves, H. M. Wyss, J. Mattsson y D. A. Weitz) Weinheim, Germany (2011) pp.117-131.
- [50] M. Reufer, P. Díaz-Leyva *et.al.*, *Eur. Phys. J. E.* **28** (2009) 165.
- [51] M. Karg y T. Hellweg, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **14** (2009) 438.

-
- [52] B. W. Garner, T. Cai *et.al.*, Applied Physics Express **2** (2009) 057001.
- [53] T. Matsumoto y Y. Adachi, J. Colloid Interface Sci. **204** (1998) 328.
- [54] W. Kunz, P. Lo Nostro y B.W. Ninham, Current Opinion in Colloid and Interface Science **9** (2004) 1.
- [55] M. Boström, D. R. M. Williams y B. W. Ninham, Langmuir **17** (2001) 4475.
- [56] E. Daly y B.R. Saunders, Phys. Chem. Chem. Phys. **2** (2000) 3187.
- [57] E. Daly y B.R. Saunders, Langmuir **16** (2000) 5546.
- [58] S. Fanaian, N. Al-Manasir *et.al.*, Colloid Polym. Sci. **290** (2012) 1609.
- [59] T. López-León, J. L. Ortega-Vinuesa *et.al.*, Journal of Colloid and Interface Science **426** (2014) 300.
- [60] I. Bischofberger y V. Trappe, Scientific Reports **5** (2015) 15520.
- [61] C. Likos, Physics Reports **348** (2001) 267.
- [62] B. Deryagin y L. Landau, Acta Physicochim. **14** (1941) 633.
- [63] E. J. Verwey y J. T. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (Elsevier Publishing Company, Inc., Amsterdam, 1948).
- [64] S. Alexander, P. M. Chaikin *et.al.*, J. Chem. Phys. **80** (1984) 5776.
- [65] E. Trizac, L. Bocquet *et.al.*, Langmuir **19** (2003) 4027.
- [66] H. Ohshima y T. Kondo, J. Colloid Interface Sci. **155** (1993) 499.
- [67] A. R. Denton, Phys. Rev. E **67** (2003).
- [68] A. R. Denton y Q. Tang, J. Chem. Phys. **145** (2016) 164901.
- [69] A. Moncho-Jordá, J. Chem. Phys. **139** (2013) 064906.
- [70] D. Gottwald, C. N. Likos *et.al.*, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 068301.
- [71] D. Gottwald, C. N. Likos *et.al.*, J. Chem. Phys. **122** (2005) 074903.
- [72] D. Hone, S. Alexander *et.al.*, J. Chem. Phys. **79** (1983) 1474.

-
- [73] Y. Monovoukas y A. P. Gast, J. Colloid Interface Sci. **128** (1989) 533.
 - [74] I. Adroher-Benítez, S. Ahualli *et.al.*, Macromolecules **48** (2015) 4645.
 - [75] P. Holmqvist, P. S. Mohanty *et.al.*, Phys. Rev. Lett. **109** (2012) 048302.
 - [76] M. Braibanti, C. Haro-Pérez *et.al.*, Phys. Rev. E **94** (2016) 032601.
 - [77] P. S. Mohanty y W. Richtering, J. Phys. Chem. B **112** (2008) 14692.
 - [78] U. Gasser, J.J Lietor-Santos *et.al.*, Phys. Rev. E **88** (2013) 052308.
 - [79] D. Reyes-Contreras, M. Mayorga-Rojas *et.al.*, Superficies y Vacío **26** (2013) 79.

Capítulo 2

Marco Teórico

En este capítulo presentaremos los conceptos teóricos necesarios para describir la estructura de suspensiones coloidales. Los sistemas coloidales comparten características con los fluidos moleculares o atómicos, como la configuración espacial. Por consiguiente, en este capítulo se presentarán conceptos de teoría de líquidos como las funciones de distribución, el formalismo de las ecuaciones integrales de Ornstein-Zernike y los potenciales efectivos de interacción con los cuales se obtendrán las propiedades estructurales de estos sistemas. Adicionalmente, se presentará un método alternativo para calcular la carga neta de los nanogeles a partir de la resolución de la ecuación de Poisson-Boltzmann (PB) en una celda esférica, así como la teoría de renormalización de la carga de Alexander. La renormalización de los valores de carga neta obtenidos con el modelo de PB nos va a permitir la comparación entre las predicciones teóricas de PB y las cargas netas estimadas a partir del ajuste de los factores de estructura experimentales. Esto se debe a que el potencial de interacción utilizado para el cálculo teórico de los factores de estructura es un potencial efectivo, donde la carga que en él aparece se debe de considerar como un parámetro efectivo o renormalizado.

2.1. Propiedades estructurales

Los sistemas coloidales pueden encontrarse en estado gaseoso, líquido o sólido. Las diferencias entre ellos se debe a que poseen estructuras microscópicas diferentes. Por ejemplo, en los gases, las posiciones de las partículas no están correlacionadas entre sí y éstas se pueden mover libremente. En cambio, en los sólidos, la correlación es muy alta, y las partículas se encuentran confinadas por sus partículas vecinas. Para que una

partícula se pueda mover, es necesario la cooperación del resto. Desde un punto de vista estructural, podemos hablar de dos tipos de sólidos: cristalinos y amorfos (geles y vidrios). A caballo entre los gases y los sólidos, se encuentran los líquidos, donde existe correlación entre las posiciones de partículas vecinas, pero ésta no es suficiente para evitar el movimiento de las partículas a lo largo de todo el volumen del sistema. La correlación entre las posiciones de las partículas o, equivalentemente, la estructura microscópica de un material depende de las interacciones entre las partículas y está íntimamente relacionada con las propiedades macroscópicas del material. Para establecer un vínculo entre las propiedades microscópicas y macroscópicas de la materia se recurre a la Mecánica Estadística, en donde las funciones de distribución proporcionan información sobre el grado de orden o correlación que hay entre una partícula y las que la rodean. La función de distribución radial es una de las más importantes en el estudio microscópico de la materia por dos cuestiones, la primera es porque provee información sobre la probabilidad de encontrar una partícula a una cierta distancia de otra y la segunda es que, bajo la suposición de que la energía potencial total del sistema es aditiva a pares y los potenciales de interacción entre partículas tienen simetría esférica, las propiedades termodinámicas (macroscópicas) del sistema se escriben en términos de ella [1]. Estos conceptos de la Mecánica Estadística no solamente han sido aplicados en fluidos moleculares, sino que también se han extendido a otros sistemas como los polímeros, los surfactantes, los cristales líquidos y las dispersiones coloidales. Estas últimas están compuestas por partículas de tamaño mesoscópico suspendidas en una solución homogénea conocida como solvente, tal y como ocurre en las dispersiones de nanogeles que aquí estudiaremos [2, 3]. Las propiedades estructurales de las suspensiones coloidales que se encuentran en estado líquido se pueden obtener por medio de la teoría de líquidos considerando que la suspensión es un ”*macrofluido*” y el solvente es un medio continuo definido por sus propiedades macroscópicas como el índice de refracción [4].

2.1.1. Función de distribución radial

Sea un sistema isótropo y homogéneo constituido por N partículas que interactúan entre sí y están contenidas en un volumen V a una cierta temperatura T . La densidad de probabilidad $\rho_N^{(m)}(\mathbf{r}^m)$ de un subconjunto de m partículas ($m \ll N$) se escribe como [5]:

$$\rho_N^{(m)}(\mathbf{r}^m) = \frac{N!}{(N-m)!} \frac{1}{Z_N} \int e^{(-\beta U_N)} d\mathbf{r}^{(N-m)}, \quad (2.1)$$

donde Z_N es la integral de configuración, U_N es la energía potencial de interacción y $\beta = (k_B T)^{-1}$, donde k_B es la constante de Boltzmann. $\rho_N^{(m)}(\mathbf{r}^m) d\mathbf{r}^m$ es la probabilidad de encontrar la partícula 1 en $d\mathbf{r}_1$, la partícula 2 en $d\mathbf{r}_2$, ... y la partícula m en $d\mathbf{r}_m$, la cual es independiente de la posición del resto de partículas $(N-m)$ y cumple la siguiente condición de normalización:

$$\int \rho_N^{(m)}(\mathbf{r}^m) d\mathbf{r}^m = \frac{N!}{(N-m)!}. \quad (2.2)$$

En particular, si calculamos con la ec.(2.2) la densidad de probabilidad de que una partícula se encuentre en la posición r en un sistema homogéneo se obtiene que:

$$\frac{1}{V} \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{N}{V}, \quad (2.3)$$

donde $\frac{N}{V}$ es la densidad macroscópica del sistema.

La función de distribución de m partículas se define a partir de la densidad de partículas y describe la correlación entre sus posiciones:

$$g_N^{(m)}(\mathbf{r}^m) = \frac{\rho_N^{(m)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m)}{\prod_{i=1}^m \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_i)}. \quad (2.4)$$

Bajo las condiciones antes mencionadas para el sistema, es decir, todas las posiciones tienen la misma probabilidad de ser ocupadas por una partícula, la ec.(2.4) se reescribe como $\rho^m g_N^{(m)}(\mathbf{r}^m) = \rho_N^{(m)}(\mathbf{r}^m)$. Al considerar dos partículas cualesquiera del sistema, la distancia relativa entre ellas será $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, entonces, la función de distribución a pares depende solamente de la separación entre éstas, que por simplicidad se conoce como la función de distribución radial, $g(r)$. Esta cantidad proporciona información sobre el grado de orden de las partículas en el sistema, puesto que $\rho g(r)$ es la densidad de partículas que se espera encontrar a una distancia r de una partícula localizada en el origen.

En el caso de partículas que no interactúan entre sí, es decir, cuando la distancia de separación entre ellas es mucho mayor que el alcance del potencial de interacción, su $g(r)$ tiende a uno. En cambio, en los líquidos hay una correlación entre las posiciones

de las partículas vecinas y la función de distribución radial presenta un pico principal asociado a una región donde existe una mayor probabilidad de hallar partículas. Los máximos consecuentes se atenúan con la distancia, mostrando un orden local de corto alcance. Al incrementar el número de partículas se presenta la transición líquido-cristal. En un cristal las partículas se arreglan de manera periódica y presentan orden de largo alcance [6]. En la fig.(2.1) se muestra la configuración espacial y su correspondiente función de distribución radial para un gas, un líquido y un cristal.

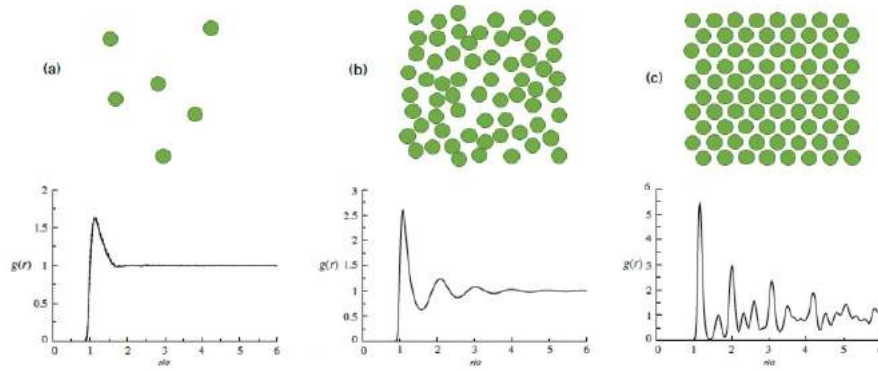


Figura 2.1: Configuración espacial (parte superior) y función de distribución radial (parte inferior) para un sistema en estado (a) gaseoso, (b) líquido y (c) sólido [6].

La función de distribución radial contiene la misma información que el factor de estructura y, matemáticamente, están relacionadas mediante una transformada de Fourier. Esta relación es crucial, porque mediante dispersión de luz, rayos X o neutrones, solo se tiene acceso al factor de estructura.

2.1.2. Factor de estructura estático

Si se considera que el sistema total está formado por sistemas más pequeños dividiendo el volumen total V en una cuadrícula tridimensional de pequeñas celdas de volumen σ^3 , donde σ es el diámetro de la partícula, la densidad microscópica $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ se escribe como:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (2.5)$$

donde r_j es la posición del centro de la j -ésima partícula. Al integrar $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ sobre todo el volumen V se obtiene el número total de partículas, pero la integral de la densidad microscópica sobre cualquier celda de volumen σ^3 solamente puede tener valores de 0 o

1, esto refleja la restricción del volumen excluido. Al hacer el promedio estadístico de la densidad microscópica se obtiene la densidad local, $\rho(\mathbf{r}) = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle$, este valor representa cuántas partículas pueden encontrarse en promedio por unidad de volumen alrededor de cualquier posición dentro del sistema. Si el sistema es homogéneo, la invarianza traslacional implica que la densidad microscópica se reduce a una constante igual a la densidad macroscópica del sistema, $\rho(\mathbf{r}) = \rho = N/V$.

Entonces, la transformada de Fourier $\rho_{\mathbf{q}}$ de la densidad microscópica, donde \mathbf{q} es el vector de onda, se escribe como:

$$\rho_{\mathbf{q}} = \int \hat{\rho}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}. \quad (2.6)$$

El factor de estructura se define como la correlación de la función $\rho_{\mathbf{q}}$ con su complejo conjugado $\rho_{\mathbf{q}}^* = \rho_{-\mathbf{q}}$ como:

$$\begin{aligned} S(q) &= \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \rangle \\ &= \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}' e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} \int d\mathbf{r}'' e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}''} \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}') \hat{\rho}(\mathbf{r}'') \rangle \\ &= 1 + \rho \int h(r) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

donde $h(r) = g(r) - 1$ es la función de correlación total. De esta manera, la ec.(2.7) se puede reescribir como:

$$\begin{aligned} S(q) &= 1 + \rho \int [g(r) - 1] e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} [g(r) - 1] dr. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Como se observa, el factor de estructura es la transformada espacial de Fourier de la función de distribución radial, por lo que proporciona información sobre el orden espacial del sistema. Al igual que en la función de distribución radial, el factor de estructura estático presenta un máximo principal, cuya posición q_{max} , está relacionada con la distancia de separación promedio entre partículas vecinas, Δr , mediante la expresión $q_{max} = \frac{2\pi}{\Delta r}$. Si la magnitud del vector de onda es muy grande, el factor de estructura describe la correlación espacial a distancias muy pequeñas. En cambio, en el límite de

q pequeños, la distancia entre partículas es muy grande y se obtiene el coeficiente de compresibilidad isoterma del sistema (χ_T), propiedad macroscópica que se escribe en términos de la temperatura y la constante de Boltzmann, tal que $\beta = (k_B T)^{-1}$ [7]:

$$\lim_{q \rightarrow 0} S(q) = \beta \rho \chi_T. \quad (2.9)$$

2.1.3. Ecuación de Ornstein-Zernike

Como ya se mencionó anteriormente, la información sobre la correlación espacial entre las partículas está contenida en el factor de estructura o en el espacio real, en la función de distribución radial. Sin embargo, no es evidente la relación que hay entre las propiedades estructurales y el potencial de interacción entre las partículas. Para ello se recurre al formalismo de la ecuación integral de Ornstein-Zernike. Retomando la función de correlación total, $h(r)$, en 1914 Ornstein y Zernike [8] propusieron una ecuación integral donde $h(r)$ se define en términos de la contribución directa entre dos partículas (1,2) debido a la interacción mutua y las contribuciones indirectas provenientes de partículas intermedias (3, 4 ..., N) como:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13}) h(r_{32}) d\mathbf{r}_3. \quad (2.10)$$

En la ec.(2.10), $c(r_{12})$ es la función de correlación directa y, bajo ciertos límites, se puede ver cómo depende con el potencial de interacción, $u(r)$. Considerando que el sistema es diluido (baja densidad de partículas) las correlaciones indirectas pueden despreciarse y $h(r) \approx c(r)$. Bajo el mismo límite ($\rho \rightarrow 0$), la función de distribución radial se aproxima por $g(r) \sim e^{-\beta u(r)}$.

Para resolver la ec. (2.10) se necesita de otra ecuación, conocida como cerradura, que relaciona $g(r)$, $c(r)$ y $u(r)$. Esta relación de cierre viene dada por:

$$g(r) = e^{-\beta u(r) + h(r) - c(r) + B(r)}, \quad (2.11)$$

donde $B(r)$ es la función puente. Dependiendo de las características del sistema, esta función puente puede ser aproximada de distintas formas, dando lugar a una variedad de relaciones de cierre.

Aproximación de cadena hipertejida (HNC)

La aproximación más sencilla es la de cadena hiper-tejida o hiper-reticulada (HNC)

donde $B(r) = 0$ y se aplica en sistemas constituidos por partículas cargadas electrostáticamente o potenciales tipo Yukawa de largo alcance [9]. En este caso, la ec. (2.11) se reescribe como:

$$c(r) = g(r) - 1 - \beta u(r) - \ln(g(r)). \quad (2.12)$$

Aproximación de Percus-Yevick (PY)

Esta aproximación, propuesta por Percus y Yervick [10], proporciona buenos resultados para el caso de potenciales de corto alcance y de esfera dura [11]:

$$c(r) \approx g(r)(1 - \beta u(r)). \quad (2.13)$$

Aproximación esférica media (MSA)

Esta relación de cerradura también es una linealización de HNC o PY y se considera cuando el potencial de interacción es tipo esfera dura. Además, permite obtener soluciones analíticas de la ecuación de Ornstein-Zernike y se escribe en términos del potencial de interacción [12]:

$$\begin{aligned} c(r) &= -\beta u(r) & r > \sigma \\ g(r) &= 0 & r < \sigma. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Por lo tanto, para poder calcular la estructura de una determinada suspensión coloidal, es necesario suponer un potencial de interacción y resolver la ecuación de Ornstein-Zernike junto con una relación de cierre. En nuestro caso, como las partículas coloidales están cargadas electrostáticamente, utilizaremos como relación de cierre la HNC, ya que su validez ha sido comprobada en este tipo de sistemas.

2.2. Potenciales de interacción

Para describir una suspensión coloidal es necesario conocer el solvente en el que están dispersas las partículas y las interacciones entre ellas. Estas interacciones son las que modulan la estabilidad coloidal. Hay diversos métodos que permiten la estabilización. Uno de ellos se consigue mediante la repulsión electrostática existente entre partículas que poseen la misma carga. Las partículas se cargan, generalmente, cuando éstas entran en contacto con el solvente, ya sea mediante la disociación de grupos funcionales o adsorción de iones. En ambos casos, hay una distribución de iones alrededor

de las partículas. Los iones de signo opuesto a la partícula coloidal se conocen como contraiones y son atraídos hacia la superficie del coloide. Por el contrario, los iones del mismo signo, llamados coiones, son repelidos por la partícula y se sitúan en promedio a mayores distancias. Ambas regiones de contraiones y co-iones forman la *doble capa eléctrica* [13].

2.2.1. Doble capa eléctrica

Hay diversas teorías que pretenden modelar y explicar la doble capa. La más utilizada es una combinación entre el modelo propuesto por Gouy-Chapman y el propuesto por Stern. En este modelo, las interacciones electrostáticas entre la superficie coloidal y los contraiones dan origen a una primera capa rígida conocida como la *capa de Stern*, seguida de una capa difusa de iones, cuya distribución depende del equilibrio entre las interacciones electrostáticas y el movimiento browniano originado por la agitación térmica del sistema [14]. En la fig. (2.2) se representa un coloide con carga negativa y la distribución de contraiones (esferas rojas) y co-iones (esferas grises) alrededor de la partícula coloidal.

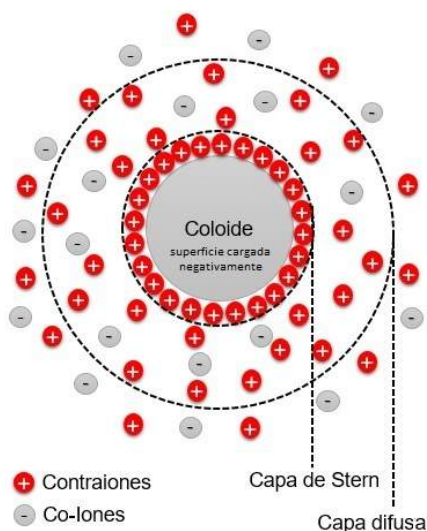


Figura 2.2: Distribución de contraiones (rojo) y co-iones (gris) en torno al coloide con carga superficial negativa inmerso en un solvente.

El coloide cargado y la distribución de iones a su alrededor producen un potencial eléctrico, $\psi(r)$, que tiene un valor máximo en la superficie de la partícula y disminuye con la distancia. Este potencial depende de las características de los coloides, al igual

que de la concentración de iones en el solvente, es decir, de la fuerza iónica (I), la cuál se define en términos de la concentración molar (M_i) y la valencia (z_i) de cada ión como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1} z_i^2 M_i. \quad (2.15)$$

Otras consideraciones que se incluyen en este modelo son que tanto los contraiones como los co-iones son partículas puntuales, no interactúan entre sí y se encuentran localizadas alrededor de la superficie del coloide de acuerdo a una distribución Boltzmann. De esta manera, la densidad de carga $\rho_e(r)$ provee información sobre la distribución radial de los iones en torno a la partícula cargada y se escribe en términos de la carga y concentración de los iones como:

$$\rho_e(r) = \sum_{i=1} e z_i \rho_i^0 \exp[-e \beta z_i \psi(r)], \quad (2.16)$$

siendo e la carga del electrón, ρ_i^0 es la concentración de iones en el bulto, es decir, muy lejos de la superficie de la partícula. Por otro lado, la ecuación de Poisson vincula el potencial eléctrico con la distribución de carga, donde el solvente que se considera como un medio continuo caracterizado por su permitividad eléctrica ϵ :

$$\nabla^2 \psi(r) = -\frac{\rho_e(r)}{\epsilon}. \quad (2.17)$$

Relacionando las ecs.(2.16) y (2.17) se llega a la *ecuación de Poisson-Boltzmann* (PB), con la cual se puede obtener los perfiles de densidad de los iones:

$$\nabla^2 \psi(r) = -\frac{1}{\epsilon} \sum_{i=1} e z_i \rho_i^0 \exp^{-e \beta z_i \psi(r)}. \quad (2.18)$$

Si el potencial eléctrico en la superficie es menor que la energía térmica, es decir, $|ze\psi(r)| \ll k_B T$, la ec.(2.18) se puede linealizar como:

$$\nabla^2 \psi(r) = -\frac{1}{\epsilon} \left(\sum_{i=1} e z_i \rho_i^0 - \sum_{i=1} e^2 z_i^2 \rho_i^0 \frac{\psi(r)}{k_B T} \right). \quad (2.19)$$

Si aplicamos el principio de electroneutralidad en el sistema, la ec.(2.19) queda como:

$$\nabla^2 \psi(r) = \left(\frac{e^2}{\epsilon k_B T} \sum_{i=1} z_i^2 \rho_i^0 \right) \psi(r) = \kappa^2 \psi(r). \quad (2.20)$$

La ecuación anterior es conocida como la *aproximación de Debye-Hückel* donde κ es el parámetro de Debye-Hückel relacionado con la longitud de Debye por medio de $\lambda_D = \kappa^{-1}$ y definido como:

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon k_B T} \sum_{i=1} z_i^2 \rho_i^0 = \frac{N_A e^2}{\epsilon k_B T} \sum_{i=1} z_i^2 M_i = \frac{N_A e^2}{\epsilon k_B T} 2I, \quad (2.21)$$

donde N_A es la constante de Avogadro. Aquí se ha considerado la ec.(2.15) para sustituir la fuerza iónica y se puede ver que κ aumenta cuando la cantidad de iones en el solvente aumenta [15].

La ecuación de PB es una de las más utilizadas para describir a las soluciones electrolíticas, interacciones entre coloides, el transporte de iones a través de una membrana, etc. Sin embargo, posee ciertas limitaciones ya que no tiene en cuenta la estructura molecular del solvente, los iones carecen de tamaño, no interaccionan entre ellos y éstos son considerados como una distribución continua de carga. Por estos motivos, esta aproximación es más acertada cuando se utiliza en el caso de sales monovalentes y a bajas concentraciones [16]. Para solucionar estas limitaciones, se han hecho modificaciones a la ec.(2.18) que tienen en cuenta el volumen finito ocupado por los iones, los efectos de correlación entre los mismos, entre otras [17]. Otro punto importante es la geometría de las partículas. Por ejemplo, si se considera que las partículas son esferas cargadas de radio R , la solución a la aproximación de Debye-Hückel para la doble capa eléctrica es $\psi(r) = \psi_0 \frac{R}{r} \exp[-\kappa(r - R)]$, donde r es la distancia desde el centro de la partícula a cualquier punto en la doble capa. De aquí se obtiene que el potencial electrostático en la superficie es ψ_0 , mientras que a grandes distancias tiende a cero [18].

2.2.2. Potencial DLVO

En una solución coloidal las partículas están en constante movimiento. Cuando la distancia entre dos de ellas disminuye y la doble capa de cada una interfiere con la otra, se genera una fuerza repulsiva que estabiliza al sistema. Otra fuerza presente en los sistemas coloidales es la fuerza de London. Esta fuerza atractiva se debe a la interacción entre los dipolos inducidos en moléculas vecinas. Ambas juegan un papel importante para entender la estabilidad coloidal, pues si la fuerza atractiva es superior a la repulsiva, las partículas se aproximarán tanto que es posible que formen agregados después del contacto. Para entender la estabilidad de estos sistemas, Derjaguin y Landau (1941)

y Verwey y Overbeek (1948) de manera independiente propusieron una teoría que describe las interacciones entre partículas coloidales, conocida como teoría DLVO [19]. En la teoría DLVO se propone uno de los primeros potenciales para partículas coloidales cargadas y se expresa como la suma de un potencial atractivo (U_{vDW}) y un repulsivo (U_{el}). La parte atractiva se debe a las fuerzas tipo London-Van der Waals o fuerzas de dispersión y decae con la distancia de separación entre las partículas (r). Se escribe en términos de la constante de Hamaker (A_H), la cual depende del solvente donde están dispersas las partículas y de sus propiedades, por ejemplo de la densidad. En el caso de partículas esféricas de radios idénticos (R), el potencial se escribe [20]:

$$U_{vDW}(r) = -\frac{A_H}{6} \left(\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - 4R^2}{r^2} \right). \quad (2.22)$$

El potencial repulsivo es de origen electrostático, debido a la interacción de las dobles capas eléctricas de dos partículas próximas entre sí. Su magnitud aumenta cuando la separación entre las partículas disminuye y depende de la distribución de iones en torno a la superficie coloidal. Este potencial se puede derivar resolviendo la ec.PB [21–23]:

$$U_{el}(r) = \begin{cases} \frac{e^2\beta}{4\pi\epsilon} \left(\frac{Z}{1+\kappa R} \right)^2 \frac{e^{-\kappa(r-2R)}}{r} & \text{si } r \geq 2R \\ \infty & \text{si } r < 2R \end{cases}, \quad (2.23)$$

donde Z es la carga de las partículas. En el caso de que las partículas estén inmersas en un solvente con sales monovalentes, como el cloruro de sodio, el parámetro de Debye-Hückel toma la forma [24]:

$$\kappa^2 = \frac{e^2\beta}{\epsilon_0\epsilon} (n|Z| + 2n_s), \quad (2.24)$$

siendo n la densidad numérica de partículas coloidales cargadas y $2n_s$ la concentración de iones proveniente de la sal. Nuevamente, en la ec.(2.24), se observa que el alcance de las interacciones disminuye al aumentar la concentración de sal.

Así, el potencial total de interacción, $U_{DLVO}(r)$, entre partículas cargadas inmersas en un solvente es la suma de los potenciales ec.(2.22) y ec.(2.23). Este potencial total depende de la carga de las partículas, la fuerza iónica del solvente y la distancia de separación entre partículas. Tanto $U_{vDW}(r)$ como $U_{el}(r)$ tienden a cero cuando la distancia de separación entre partículas es muy grande. En cambio, cuando las partículas

están muy cerca, la atracción Van der Waals domina produciendo un mínimo profundo en el potencial total, como se puede apreciar en la fig.(2.3). En esta figura se presenta el potencial atractivo (línea magenta), el potencial repulsivo (línea azul) y el potencial total de interacción (línea verde) en función de la distancia de separación entre las partículas. Conforme aumenta la distancia de separación, el potencial repulsivo puede dominar al potencial atractivo ocasionando la aparición de una barrera (U_{MAX}). Esta barrera electrostática es la responsable de la estabilidad coloidal y depende de la concentración salina en el solvente, la carga superficial y el radio de las partículas. Al incrementar la concentración de iones en el medio, la barrera energética disminuye y la contribución atractiva predomina, lo cual favorece la agregación del sistema. En nuestro caso, los nanogeles están cargados electrostáticamente y trabajaremos a fuerzas iónicas relativamente pequeñas, por lo que el potencial total de interacción $U_{DLVO}(r)$ se puede aproximar por el potencial electrostático $U_{el}(r)$ dado en la ec.(2.23).

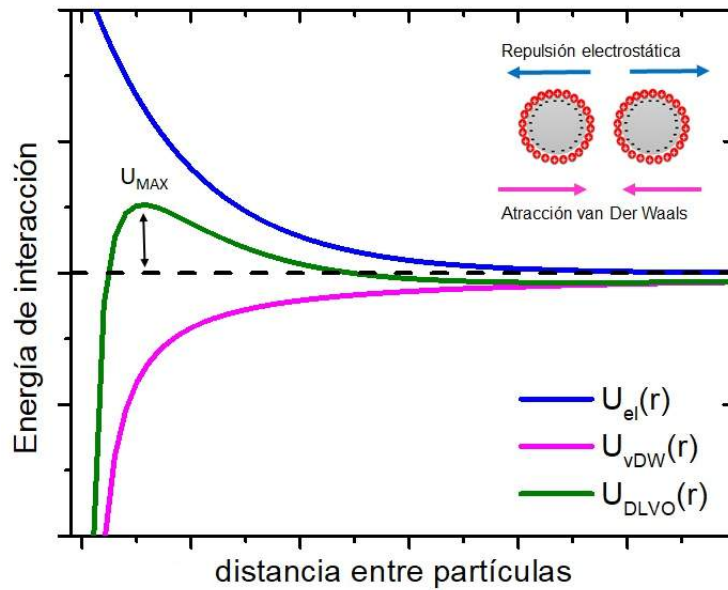


Figura 2.3: Potencial de interacción entre partículas en función de la distancia de separación: término electrostático repulsivo $U_{el}(r)$ (línea azul), atractivo Van der Waals $U_{vDW}(r)$ (línea magenta) y total $U_{DLVO}(r)$ (línea verde).

2.2.3. Potencial de Denton

Debido a que los nanogeles poseen una estructura porosa, los iones presentes en el solvente pueden entrar y salir libremente de ella. Esto hace que los microgeles no posean

una doble capa eléctrica tal y como la entendemos en el caso de coloides duros cargados. Esta peculiaridad de los microgeles fue considerada por Alan R. Denton para proponer un potencial de interacción [25]. Su modelo considera que los iones son esferas duras cargadas y el solvente es un medio continuo caracterizado por una constante dieléctrica ϵ . Denton propone que el sistema está formado por N_c contraiones y N_m macroiones dispersos en un solvente polar con el mismo número de iones de sal (N_s) con carga positiva y negativa. Aquí, los contraiones se pueden localizar en tres regiones: (a) en las inmediaciones que conforman la red polimérica del macroion, (b) en el interior, pero lejos de las cadenas y (c) en el exterior de las partículas. El potencial de interacción propuesto para microgeles poco cargados que no se solapan se expresa como [25]:

$$U_{DENTON}(r) = \frac{Z^2 e^2}{\epsilon} \frac{9}{\kappa^4 R^4} \left[\cosh(\kappa R) - \frac{\sinh(\kappa R)}{\kappa R} \right]^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad \text{si } r > 2R, \quad (2.25)$$

siendo Z el número de grupos cargados presentes en las cadenas poliméricas del microgel. Si observamos el potencial de interacción obtenido por Denton y lo comparamos con el término repulsivo del potencial DLVO, ec.(2.23), podemos ver que ambos potenciales coinciden si se interpreta la carga que aparece en el potencial DLVO como una carga neta, Z^{Neta} , es decir, la carga debida a los grupos cargados del microgel, Z , menos el número de contraiones presentes en su interior como [26]:

$$Z^{Neta} = Z(1 - f_{in}), \quad (2.26)$$

donde f_{in} es la fracción interna de contraiones en los microgeles:

$$f_{in} = 1 - \frac{3}{\kappa R} \left(1 + \frac{1}{\kappa R} \right) e^{-\kappa R} \left(\cosh(\kappa R) - \frac{\sinh(\kappa R)}{\kappa R} \right). \quad (2.27)$$

Según esta expresión, la fracción interna de contraiones aumenta al aumentar el tamaño del microgel, lo que supone una disminución de la carga neta, tal y como se puede apreciar en la fig.(2.4). En esta figura, a modo de ejemplo, se ha calculado f_{in} a partir de la ec.(2.27) a distintas concentraciones de partículas: 1 partícula por micrómetro al cubo, 10 pp/ μm^3 y 20 pp/ μm^3 y a distintas concentraciones de sal (0.1 μM , 10 μM) cuando la carga real, Z , es igual a 100 y 700 para comprobar el incremento de la fracción interna de contraiones al aumentar el tamaño del microgel. Sin embargo, este resultado contradice resultados experimentales [27] y cálculos teóricos realizados resolviendo la ecuación de Poisson-Boltzmann (PB) [28].

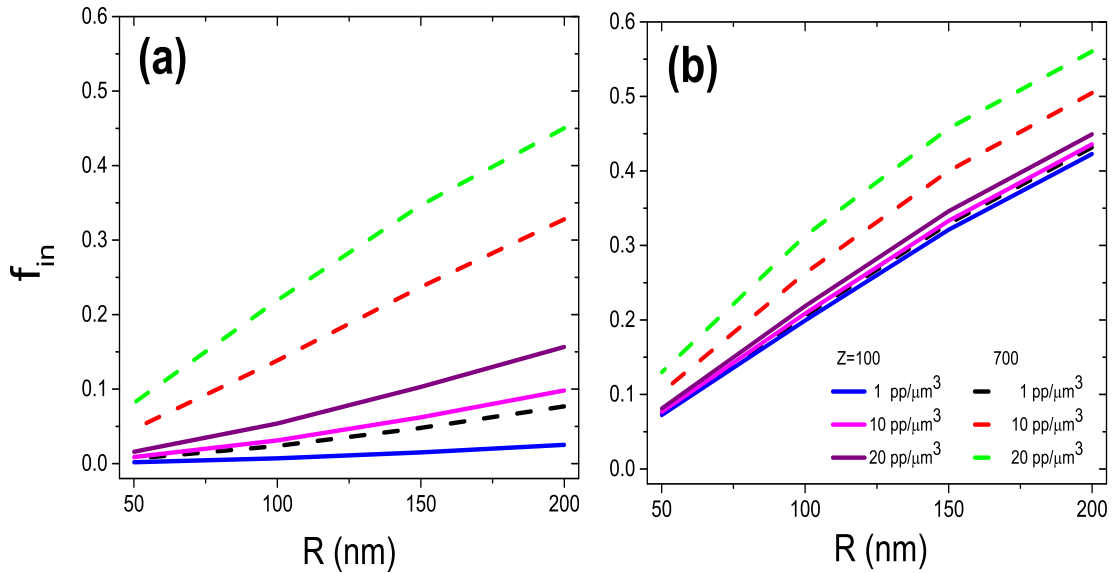


Figura 2.4: (a) Fracción interna de contraiones (f_{in}) en función del tamaño de los nanogeles de dispersiones con $n=1 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (línea continua azul y línea punteada negra), $n=10 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (línea continua magenta y línea punteada roja) y $n=20 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (línea continua morada y línea punteada verde) cuando la concentración de sal es $0.1 \mu\text{M}$ y la carga Z es 100 y 700, respectivamente. (b) f_{in} en función del tamaño de los nanogeles para dispersiones con las mismas concentraciones de partículas y cargas que en (a) cuando la concentración de sal es $10 \mu\text{M}$.

La fracción de contraiones en el interior del microgel aumenta con el radio de la partícula, la concentración de microgeles y la concentración de sal, en el intervalo aquí analizado para las dos cargas de microgel estudiadas. Es interesante notar que, para el sistema de baja carga superficial, el aumento del número de contraiones en el interior del microgel con el tamaño y la concentración de partículas es mucho menos apreciable. Una vez conocida la fracción interna de contraiones, se puede calcular la carga neta del microgel por medio de la ec.(2.26). En el caso de los dos sistemas considerados, para ejemplificar f_{in} , se ha estimado y graficado el valor de Z^{Neta} en función del radio de las partículas bajo las mismas condiciones antes mencionadas. En la fig.(2.5 a, b) se presentan los resultados para el microgel que posee una carga real, $Z=100$ (cuadrados)

y en la fig.(2.5 c, d) para $Z=700$ (círculos). De acuerdo a los valores graficados, la carga neta del microgel disminuye conforme aumenta el tamaño y concentración de partículas. Las diferencias entre sistemas poco y muy concentrados se atenúan al incrementar la fuerza iónica en el solvente, incluso son insignificantes cuando el sistema posee una baja carga superficial. Este aumento de la carga neta al disminuir el tamaño del microgel fue encontrado también tras resolver numéricamente la ecuación de Ornstein-Zernike y utilizando la relación de cierre HNC [29]. Sin embargo, en este trabajo consideraron impedimentos estéricos y que éstos aumentaban al disminuir el tamaño del microgel. Alternativamente, en otros estudios, comparando con resultados de simulaciones, se demostró la validez de la teoría de Poisson-Boltzmann para determinar el perfil de contraiones y coiones dentro del microgel y alrededores [30]. Experimentalmente, se ha encontrado que la carga neta disminuye al disminuir el tamaño del microgel, a partir del análisis de los factores de estructura estáticos medidos en dispersiones de microgeles con muy bajas concentraciones de sal [27, 28]. En el artículo más reciente, los autores atribuyeron esta disminución de la carga neta a una entrada de contraiones durante el colapso de la partícula, resultado confirmado al resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann en una celda esférica donde el microgel se modela como una esfera uniformemente cargada que es permeable a los iones.

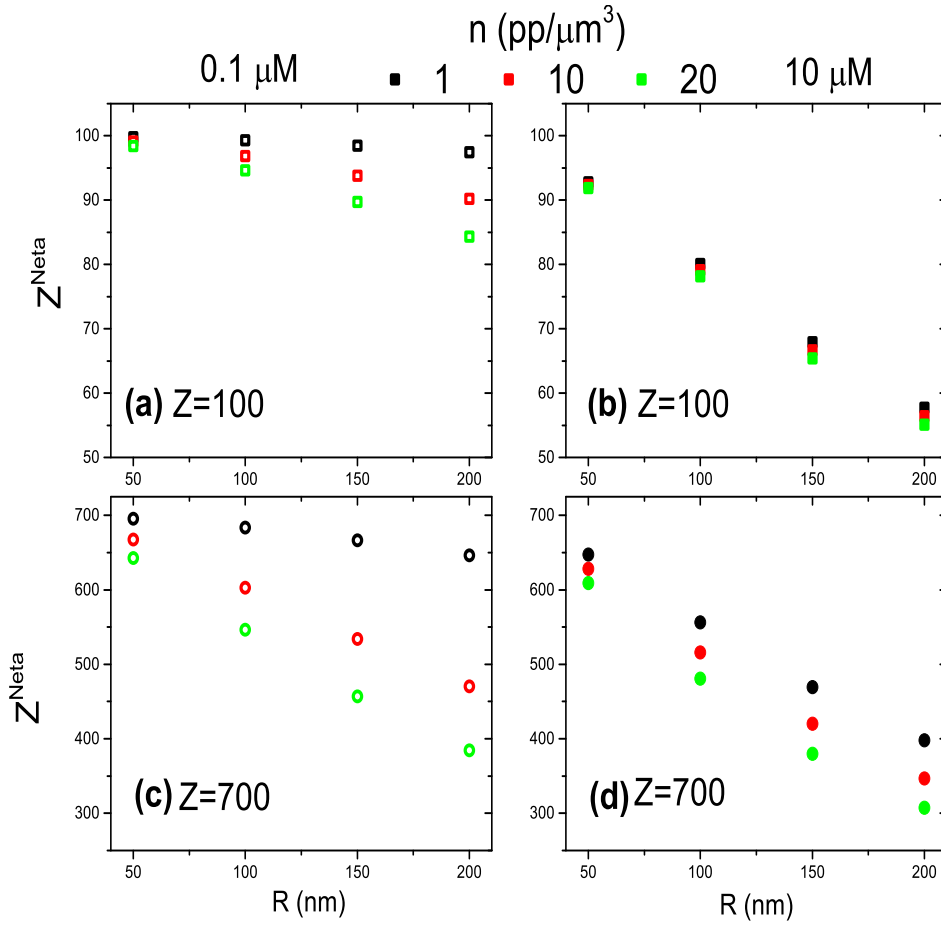


Figura 2.5: (a) Carga neta (Z^{Neta}) en función del radio de las partículas calculada a partir de la ec.(2.26) donde $Z=100$ (símbolos abiertos) para dispersiones con $n=1$ $pp/\mu m^3$ (símbolos negros), $n=10$ $pp/\mu m^3$ (símbolos rojos) y 20 $pp/\mu m^3$ (símbolos verdes) cuando la concentración de sal es igual a $0.1 \mu M$. (b) Z^{Neta} en función del radio de las partículas en las mismas concentraciones de partículas y carga que en (a) cuando la concentración de sal es igual a $10 \mu M$. (c) Z^{Neta} en función del radio de las partículas donde $Z=700$ (círculos) para dispersiones con $n=1$ $pp/\mu m^3$ (símbolos negros), $n=10$ $pp/\mu m^3$ (símbolos rojos) y 20 $pp/\mu m^3$ (símbolos verdes) y la concentración de sal es igual a $0.1 \mu M$. (d) Z^{Neta} en función del radio de las partículas para las mismas concentraciones de partículas y cargas que en (c) cuando la concentración de sal es igual a $10 \mu M$.

2.2.4. Modelo de Poisson-Boltzmann aplicado a una celda esférica

En este apartado veremos como el modelo de Poisson-Boltzmann aplicado a una celda esférica nos va a permitir calcular la carga neta del microgel en función de su tamaño. Este resultado nos ayudará a interpretar los valores de las cargas netas efectivas obtenidas del ajuste de los $S(q)$ experimentales. Sin embargo, dado que estas últimas son parámetros efectivos, para poder realizar esta comparación, las cargas netas obtenidas a partir del modelo de Poisson-Boltzmann tienen que ser renormalizadas. La teoría de renormalización de la carga, siguiendo el procedimiento de Alexander [31] será explicada más adelante.

Uno de los modelo más utilizados para resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann y así obtener el potencial electrostático en torno a una partícula coloidal cargada rodeada de microiones (contraiones y iones de sal) es el modelo de celda. Este modelo parte de la homogeneidad de la dispersión coloidal para dividirla en celdas, donde solamente hay una partícula coloidal o macroion y los iones necesarios para neutralizar la carga del macroion [32]. El tamaño de la celda (R_{cel}) se calcula por medio de la concentración de partículas, n como $R_{cel} = (4\pi n/3)^{-1/3}$. El modelo de celda simplifica el problema de describir a un sistema formado por muchos macroiones a solamente resolver la ecuación de Poisson considerando una distribución de Boltzmann para los iones en torno a un sólo macroion.

Para resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann se supone que el nanogel es una partícula de radio R con una densidad de carga constante, $(\frac{-3Ze}{4\pi R^3})$ y permeable a los microiones presentes en el solvente. Asimismo, tendremos en cuenta dos casos:

- Sistemas desionizados (sin sal) donde todos los iones serán contraiones procedentes de la disociación de los grupos cargados presentes en el microgel.
- Sistemas con sal donde, además de contraiones, hay iones positivos y negativos en igual cantidad procedentes de la disociación de la sal añadida a la dispersión.

Caso sin sal

Cuando las dispersiones de nanogeles se mantienen en contacto con resinas intercambiadoras de iones durante un tiempo considerable y se evita el contacto con el aire,

la concentración de iones en el solvente es muy pequeña. En este caso, el potencial electrostático, $\psi(r)$ a una cierta distancia del centro de la partícula se puede obtener resolviendo la siguiente ecuación, donde se ha supuesto que los únicos iones presentes en el sistema son contraiones [28]:

$$\begin{aligned} \Psi''(r) + \frac{2}{r}\Psi'(r) &= -4\pi l_B n_c(R_{cel})e^{-\Psi(r)} & r > R \\ \Psi''(r) + \frac{2}{r}\Psi'(r) &= -4\pi l_B \left(\frac{3Z}{4\pi R^3} - n_c(R_{cel})e^{-\Psi(r)} \right) & r \leq R, \end{aligned} \quad (2.28)$$

$\Psi''(r)$ y $\Psi'(r)$ son la segunda y primera derivada de $\Psi(r)$ con respecto a la posición r respectivamente, l_B es la longitud de Bjerrum, $n_c(R_{cel})$ es la concentración de contraiones justo en la frontera de la celda y $\Psi(r) = e\beta\psi(r)$ es el potencial electrostático normalizado. La ec.(2.28) se resuelve usando un método iterativo junto con las condiciones de frontera: el potencial electrostático normalizado evaluado en el borde de la celda es igual a cero, la carga dentro de la celda es igual a cero y hay simetría esférica, es decir $\Psi(R_{cel})=0$, $\Psi'(R_{cel})=0$ y $\Psi'(0)=0$.

Caso con sal

Al igual que en el caso anterior, los nanogeles son permeables a los contraiones y a los iones de sal que neutralizan la celda, pero ahora la dispersión coloidal se encuentra en equilibrio con un reservorio de solución salina. En este caso, la ecuación de Poisson-Boltzmann queda como [33]:

$$\begin{aligned} \Psi''(r) + \frac{2}{r}\Psi'(r) &= k_0^2 \sinh \Psi(r) + \frac{3Zl_B}{a^3} & 0 < r < a \\ \Psi''(r) + \frac{2}{r}\Psi'(r) &= k_0^2 \sinh \Psi(r) & a < r < R, \end{aligned} \quad (2.29)$$

siendo $k_0 = \sqrt{8\pi l_B n_0}$ la constante de apantallamiento de Debye en el reservorio de solución salina y n_0 la densidad numérica de los iones. La simetría esférica y las condiciones de frontera imponen que el campo eléctrico sea igual a cero en el centro y en la frontera de la celda, tal que $\Psi'(r=0)=\Psi'(r=R)=0$.

Después de obtener el potencial electrostático, $\psi(r)$ a partir de la resolución de la ecuación de Poisson-Boltzmann para el caso sin y con sal, la carga neta se calcula a partir de la distribución de contraiones y co-iones, $n_{\pm}(r)$ y de la densidad de carga, $\rho(r)$.

Sea el caso sin sal aplicado a dispersiones de nanogeles en condiciones completamente desionizadas, la concentración de contraiones, $n_c(r)$ es igual a [28]:

$$n_c(r) = \frac{Z}{\int_0^{R_{cel}} \exp[-\Psi(r)] 4\pi r^2 dr} \exp[-\Psi(r)]. \quad (2.30)$$

Entonces, la densidad de carga se obtiene a partir de la ec.(2.30) como:

$$\rho(r) = \begin{cases} \frac{-eZ}{4\pi R^3/3} + en_c(r) & \text{si } r \leq R \\ en_c(r) & \text{si } r > R. \end{cases} \quad (2.31)$$

Para el caso con sal, la densidad de carga es igual a [34]:

$$\rho(r) = \begin{cases} \frac{-eZ}{4\pi R^3/3} + en_0 \exp[-\Psi(r)] - en_0 \exp[\Psi(r)] & \text{si } r \leq R \\ en_0 \exp[-\Psi(r)] - en_0 \exp[\Psi(r)] & \text{si } r > R. \end{cases} \quad (2.32)$$

Finalmente, la carga neta del nanogel se calcula integrando la densidad de carga desde el origen hasta el radio del nanogel:

$$Z^{Neta} = \frac{-Q(R)}{e} = -\frac{1}{e} \int_0^R \rho(r) 4\pi r^2 dr, \quad (2.33)$$

donde la densidad de carga para el caso sin y con sal se obtiene de las ec.(2.31) y ec.(2.32), respectivamente. La validez del resultado, tanto en el caso sin sal como con sal, se comprueba al cumplirse la siguiente igualdad:

$$E(R) = -\psi'(R) = \frac{eZ^{Neta}}{4\pi\epsilon R^2}. \quad (2.34)$$

Adicionalmente, en el caso de sistemas coloidales muy cargados es necesario incluir los efectos de renormalización en la carga de los macroiones, ya que alrededor de éstos hay una acumulación de contraiones que apantallan las interacciones entre las partículas altamente cargadas. Esta carga renormalizada o efectiva, Z_{ef} representa a la carga del macroion más los contraiones que se acumulan en su superficie [35]. Alexander y colaboradores [31] fueron de los primeros en obtener el parámetro Z_{ef} y la distribución de contraiones en torno a un coloide muy cargado empatando las soluciones de la ecuación no lineal y lineal de Poisson-Boltzmann aplicando el modelo de celda esférica. Para ello, sugirieron describir las interacciones entre las macroiones en términos de la aproximación de Debye-Hückel considerando que la carga desnuda debía ser reemplazada por la carga renormalizada.

El método para calcular Z_{ef} en el caso sin sal o dispersiones completamente desio-

nizadas es resolver la ecuación lineal y no lineal de Poisson-Boltzmann (PB) y hacer coincidir ambas soluciones en el borde de la celda hasta la segunda derivada. Entonces, la carga efectiva en el caso sin sal, Z_{ef}^{insal} , se obtiene por medio de la derivada espacial del potencial electrostático de la solución lineal evaluado en el radio de la partícula (R) como [35]:

$$Z_{ef}^{insal} = \frac{R}{l_B} \frac{1}{\kappa R} \left\{ (1 - \kappa^2 R_{cel} R) \sinh[\kappa(R_{cel} - R)] - \kappa(R_{cel} - R) \cosh[\kappa(R_{cel} - R)] \right\}, \quad (2.35)$$

donde la constante de apantallamiento, κ se obtiene de la ec.(2.24) considerando que no hay iones de sal, es decir $n_s=0$.

Para el caso con sal, se debe resolver la ecuación no lineal de Poisson-Boltzmann (PB) y hallar el potencial electrostático en la frontera de la celda, $\Psi(R_{cel})$. Posteriormente, se obtiene el potencial electrostático resolviendo la ecuación lineal de PB. Ambas soluciones también deben coincidir hasta la segunda derivada en $r=R_{cel}$. Entonces, la carga efectiva en un sistema con sal, Z_{ef}^{sal} se calcula a partir de la siguiente expresión[36]:

$$Z_{ef}^{sal} = \frac{\tanh \Psi(R_{cel})}{\kappa l_B} \left\{ (\kappa^2 R_{cel} R - 1) \sinh[\kappa(R_{cel} - R)] + \kappa(R_{cel} - R) \cosh[\kappa(R_{cel} - R)] \right\}. \quad (2.36)$$

Aplicando este modelo de renormalización a sistemas diluidos y cuasi-desionizados de dispersiones de nanogeles cargados, Braibanti y colaboradores [28] pudieron atribuir que la disminución de la carga neta al aumentar la temperatura estaba ocasionada por la entrada de contraiones que ocurre al colapsar la partícula, resultados contrarios a los predichos por el potencial de Denton [25].

Referencias

- [1] D. A. McQuarrie, Capítulo 13: Distribution functions in classical monoatomic liquids, en Statistical Mechanics. Harper Collins Publishers (1976) pp. 255-299.
- [2] B. R. Saunders y B. Vincent, Advances in Colloid and Interface Science **80** (1999) 1.
- [3] L. A. Lyon y A. Fernandez-Nieves, Annu. Rev. Phys. Chem. **63** (2012) 25.
- [4] P. Schurtenberger, Polymers and Colloids, en New Instruments and Science around SINO, Lecture Notes of the 4th Summer School on Neutron Scattering (1996) pp. 397-412.
- [5] J. P. Hansen y I. R. McDonald, Theory of Simple Liquids (Tercera Edición) Academic Press (2006) pp. 28-35.
- [6] J. L. Barrat y J. P. Hansen, Basic concepts for simple and complex liquids, Cambridge U. Press (2003) pp.3-79.
- [7] R. K. Pathria y Paul D. Beale, Statistical Mechanics (Tercera Edición) Elsevier, Oxford (2011) pp. 337-338.
- [8] L. S. Ornstein y F. Zernike, Proc. Akad. Sci. Amsterdam **17** (1914) 793.
- [9] T. Morita, Progress of Theoretical Physics **20** (1958) 920.
- [10] J. K. Percus y G. J. Yevick, Phys. Rev. **110** (1958) 1.
- [11] D. Henderson, Condensed Matter Physics **12** (2009) 127.
- [12] J. L. Lebowitz y J. K. Percus, Phys. Rev. **144** (1966) 251.

-
- [13] M. E. Aulton, *Farmacia: la ciencia del diseño de las formas farmacéuticas* (Segunda Edición), Elsevier, España (2004) pp. 76-77.
- [14] S. J. Park y M. K. Seo, Capítulo 1: Intermolecular Force, en *Interface Science and Composites*, Interface Science and Technology, Elsevier **18** (2011) 46.
- [15] R. J. Hunter, Capítulo 7: Electrified Interfaces: The Electrical Double Layer, en *Foundations of Colloid Science* (Segunda edición) Clarendon Press, Oxford (1986) pp.304-369.
- [16] B. Hans-Jürgen, K. Graf y M. Kappl, Capítulo 4: The electric double layer, en *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH (2003) pp.42-56.
- [17] B. Kirby, Capítulo 9: The Diffuse Structure of the Electrical Double Layer, en *Micro-and Nanoscale Fluid Mechanics: Transport in Microfluidic Devices*, Cambridge University Press (2010) pp. 216-218.
- [18] P. C. Hiemenz y R. Rajagopalan, Capítulo 11: The Electrical Double Layer and Double-Layer Interactions, en *Principles of colloid and surface chemistry* (Tercera edición) Marcel Dekker, Inc. New York (1997) pp. 499-531.
- [19] J. H. Adair, E. Suvaci y J. Sindel, Surface and Colloid Chemistry, en *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Segunda Edición) Elsevier, Oxford (2001) pp. 1-10.
- [20] T. Sugimoto, Capítulo 11: Application to fundamental studies, en *Monodispersed Particles*, Elsevier, Amsterdam (2001) pp. 520-579.
- [21] C. N. Likos, *Physics Reports* **348** (2001) 267.
- [22] J. L. Barrat y J. P. Hansen, *Basic concepts for simple and complex liquids*, Cambridge U. Press (2003) pp. 210-212.
- [23] G. Nägele, *Physics Reports* **272** (1996) 215.
- [24] G. Nägele, M. Watzlawek y R. Klein, *Progr Colloid Polym Sci* **104** (1997) 31.
- [25] A. R. Denton, *Physical Review E* **67** (2003) 011804.
- [26] D. Gottwald, C. N. Likos *et.al.*, *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 074903.

-
- [27] P. Holmqvist, P. S. Mohanty *et. al.*, Phys. Rev. Lett. **109** (2012) 048302.
 - [28] M. Braibanti, C. Haro-Pérez *et. al.*, Phys. Rev. E **94** (2016) 032601.
 - [29] A. Moncho-Jordá, J. Chem. Phys. **139** (2013) 064906.
 - [30] G.C. Claudio, K. Kremer y C. Holm, J. Chem. Phys. **131** (2009) 094903.
 - [31] S. Alexander, P. M. Chaikin *et.al.*, J. Chem. Phys. **80** (1984) 5776.
 - [32] M. Deserno y C. Holm, Cell Model and Poisson-Boltzmann Theory: A Brief Introduction. En Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics (eds C. Holm, P. Kékicheff P y R. Podgornik) NATO Science Series (Series II: Mathematics, Physics and Chemistry) Springer, Dordrecht. Vol **46** (2001) pp. 27-52.
 - [33] M. M. Hedrick, J. K. Chung y A. R. Denton, J. Chem. Phys. **142** (2015) 034904.
 - [34] V. A. Baulin y E. Trizac, Soft Matter **8**, (2012) 6755.
 - [35] L. Bocquet, E. Trizac y M. Aubouy, J. Chem. Phys., **117** (2002) 8138.
 - [36] E. Trizac, L. Bocquet *et.al.*, Langmuir **19** (2003) 4027.

Capítulo 3

Materiales y métodos experimentales

En este capítulo se describe con detalle el procedimiento por el cual se sintetizan los nanogeles de pNIPAM estabilizados electrostáticamente, así como los productos químicos empleados en la polimerización. Posteriormente, se detalla la técnica de dispersión de luz, así como el funcionamiento de los dispositivos empleados en la caracterización de las propiedades internas y estructurales de los nanogeles.

3.1. Síntesis de nanogeles de pNIPAM

Desde que en 1986 se sintetizaron los primeros nanogeles de pNIPAM, se han buscado métodos que aseguren su estabilidad coloidal y control de tamaños [1]. Entre las técnicas más utilizadas se encuentran: polimerización en emulsión [2], co-polimerización aniónica [3] y polimerización en microemulsión inversa [4]. De todos ellos, la polimerización en emulsión es la más utilizada, ya que permite tener una distribución uniforme de tamaños. En la polimerización por emulsión se requiere del monómero, un tipo de agente entrecruzante, un tensioactivo (surfactante) y un iniciador. La proporción de estos compuestos comparados con el monómero da, como resultado, distintas características en los nanogeles. Por ejemplo, la cantidad de entrecruzante influye en la rigidez de la red polimérica, es decir, interfiere en la capacidad de hinchado/colapso del nanogel [5]. La cantidad de surfactante influye en el tamaño de los nanogeles [6]. El iniciador utilizado, si es iónico, proporciona carga electrostática al nanogel, el cual puede ser aniónico o catiónico [7]. Un punto importante en la síntesis de nanogeles es

que el polímero formado debe ser insoluble en las condiciones de polimerización, porque en caso contrario se sintetizarían macrogeles. En particular, la síntesis de nanogeles de pNIPAM se suele realizar a 70°C . En la Tabla (3.1) se presentan las características de los distintos reactivos utilizados en este tipo de síntesis de nanogeles de pNIPAM: monómero, entrecruzante, surfactante e iniciador.

Tabla 3.1: Agentes químicos presentes en la síntesis de nanogeles de pNIPAM.

Agente químico	Nombre del compuesto	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)
Monómero	N-isopropilacrilamida (NIPAM)	$(C_6H_{11}NO)_N$	113.16
Entrecruzante	N, N-Metilenbisacrilamida (BIS)	$C_7H_{10}N_2O_2$	154.17
Iniciador	Persulfato de potasio (KPS)	$K_2S_2O_8$	270.32
Surfactante	Dodecil sulfato de sodio (SDS)	$NaC_{12}H_{25}SO_4$	288.38

En este trabajo, la síntesis de los nanogeles se ha llevado a cabo siguiendo el protocolo descrito por Senff y Richtering [8]. Todos los reactivos son de grado analítico y proporcionados por Sigma Aldrich. El agua utilizada en los experimentos es ultrapura y se obtiene por medio del sistema de purificación Milli-Q. Primero, se recristaliza el monómero NIPAM en hexano con el fin de eliminar cualquier impureza presente. Después de evaporar completamente el disolvente, el monómero de NIPAM, el entrecruzante y el tensioactivo se disuelven en 450 mL de agua ultrapura en un matraz de tres bocas, dentro de un baño maría a 70°C . La mezcla, mientras se agita de manera continua, se purga durante 30 minutos con argón. Adicionalmente, se disuelve el iniciador en 50 mL de agua ultrapura y la solución se purga con argón durante 30 minutos, a temperatura ambiente, manteniendo una agitación continua. Posteriormente, la solución con el iniciador se inyecta a la primera solución que posee el monómero. A la temperatura que se encuentra la solución (70°C), el persulfato de potasio (KPS) forma radicales de sulfato, dando inicio al proceso de polimerización homogénea del monómero (NIPAM) y el entrecruzante (BIS). Aquí, un radical libre reacciona con un monómero formando un radical monómero, a su vez, éste reacciona con otro monómero y así sucesivamente hasta formar una cadena polimérica. Una vez que la cadena polimérica alcanza su longitud crítica, colapsa sobre sí misma produciendo partículas

precursoras que no son estables coloidalmente. Conforme agregan las partículas precursoras, la carga electrostática aumenta debido a que los grupos radicales sulfatos poseen carga negativa. A estas partículas estables se les conoce como partículas primarias, y también están estabilizadas por el tensioactivo (SDS). A partir de este punto, la reacción de polimerización continúa mayoritariamente dentro de estas partículas [1, 9]. En la fig.(3.1) se representa un esquema de la síntesis de los nanogeles de pNIPAM.

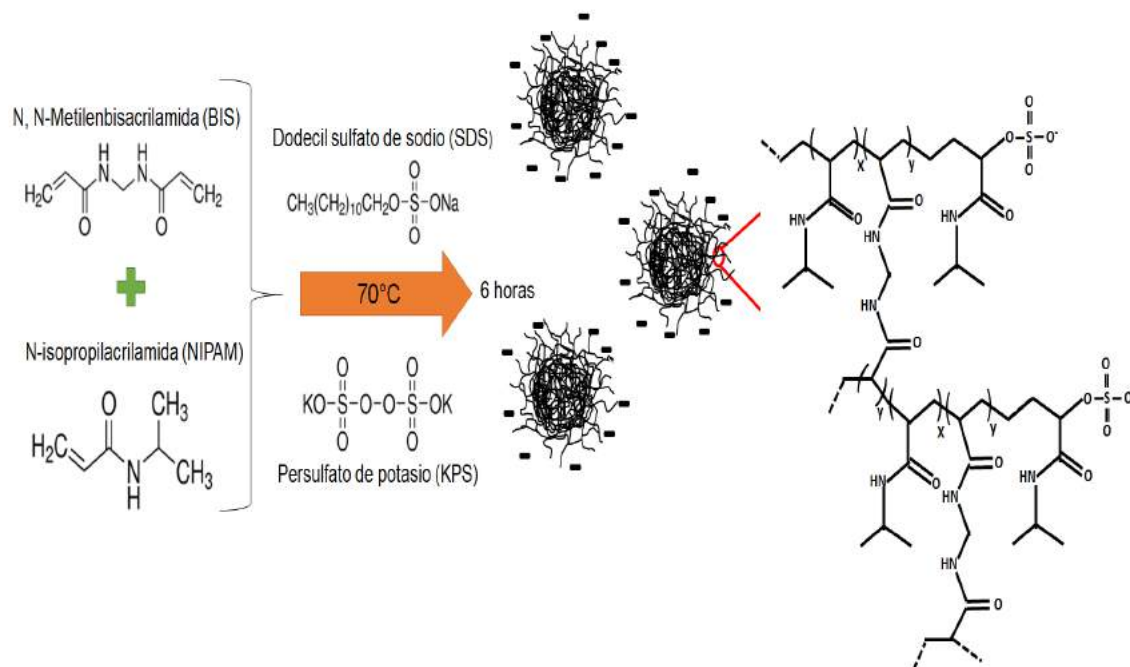


Figura 3.1: Esquema del proceso de síntesis de nanogeles de pNIPAM, considerando el monómero (NIPAM), entrecruzante (BIS), tensioactivo (SDS) e iniciador (KPS).

Para eliminar restos de monómero no polimerizado y, pequeñas cadenas libres que se han podido formar, así como el surfactante presente en el sistema, se realiza primero un filtrado a través de lana de vidrio cuyo diámetro de poro está comprendido entre 15 y 25 μm . Posteriormente, el producto se dializa con reemplazos diarios hasta que la conductividad del agua donde se está dializando no cambia entre pasos consecutivos. Finalmente, se centrifuga varias veces siguiendo un protocolo que depende de las características de cada sistema. En cada paso de centrifugado, se retira el sobrenadante y los nanogeles se redispersan en agua ultrapura. El proceso se repite hasta que la conductividad del sobrenadante retirado no varía entre pasos sucesivos.

Para realizar este estudio se han sintetizado tres tipos de sistemas. Los parámetros empleados en estas síntesis se muestran en la Tabla (3.2). Los sistemas S_1 y S_2 poseen la misma cantidad de iniciador (KPS), pero se ha variado la cantidad de entrecruzante (BIS) y de surfactante (SDS), con el fin de obtener nanogeles con distinta densidad de la red polimérica. Estos sistemas se utilizarán para estudiar las propiedades ópticas y estructurales internas de los nanogeles en función de la temperatura. El tercer sistema, S_3 , se ha sintetizado con una cantidad menor de iniciador para conseguir nanogeles con menor carga electrostática. Los sistemas S_2 y S_3 se utilizarán para estudiar las propiedades estructurales de dispersiones de nanogeles que poseen distinta carga electrostática en función de la temperatura y concentración de sal. En los tres sistemas, la concentración del dodecil sulfato de sodio (SDS) es inferior a la concentración micelar crítica o CMC (8.2 mM en agua pura).

Tabla 3.2: *Cantidades en gramos de los reactivos empleados en las síntesis de nanogeles de pNIPAM para un volumen de 500 mL.*

Síntesis	NIPAM (g)	BIS (g)	SDS (g)	[SDS] (mM)	KPS (g)
S_1	7.87	0.15	0.15	1.04	0.60
S_2	7.87	0.60	0.05	0.35	0.60
S_3	7.87	0.15	0.15	1.04	0.10

En la fig. (3.2) se presenta la conductividad del sistema S_1 en función del número de pasos de centrifugación. Aquí, se ha añadido como referencia la conductividad del agua pura o tipo II (grado analítico) representada con línea azul claro y ultrapura o tipo I (grado reactivo) representada con línea azul oscuro, cuyos valores han sido medidos en el laboratorio a 25 °C y son 1.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 0.16 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente.

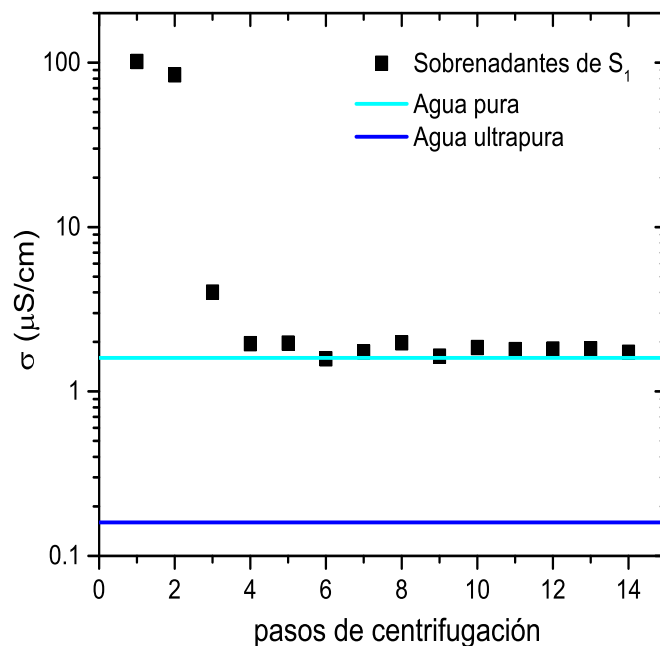


Figura 3.2: Conductividad de sobrenadantes del sistema S_1 en función del número de pasos de centrifugación. Como referencia, se ha añadido la conductividad medida en el laboratorio del agua pura (línea azul claro) y ultrapura (línea azul marino).

Una vez limpios, se determinan las concentraciones en masa, en tanto por ciento, de los tres sistemas, a partir del peso en seco medido para 1 g de disolución. Los resultados son 3.1, 3.0 y 0.5 % w/w para S_1 , S_2 y S_3 , respectivamente.

3.2. Dispersión de luz

Las propiedades estructurales de las dispersiones de nanogeles se pueden obtener experimentalmente por medio de dispersión de luz. En esta técnica experimental un haz de luz monocromática incide sobre una muestra, la luz es dispersada y posteriormente, detectada a un cierto ángulo respecto al haz incidente. El fenómeno de dispersión de luz se puede explicar considerando que la muestra está constituida por N partículas dispersoras contenidas en un volumen de dispersión, cuyos centros de masa a un tiempo dado están descritos por los vectores de posición correspondientes. Cuando el campo eléctrico incide sobre las partículas se induce un momento dipolar oscilante en

los electrones que las conforman, lo que provoca que las partículas dispersen luz en todas direcciones. La onda del campo eléctrico dispersado se considera plana, ya que la distancia entre el volumen de dispersión y los detectores es mucho mayor que la distancia entre dos pares de partículas dispersoras. Entonces, la propagación de la luz incidente y dispersada en una determinada dirección están descritas por los vectores de onda \mathbf{k}_i y \mathbf{k}_s respectivamente, éstos definen un plano de dispersión donde θ es el ángulo de dispersión formado entre ambos. El campo eléctrico incidente se considera como una onda plana:

$$E_i(\mathbf{r}, t) = E_0 \exp(i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega t)), \quad (3.1)$$

donde E_0 es la amplitud del campo eléctrico incidente, \mathbf{k}_i es el vector de propagación de la luz incidente ($|k_i| = 2\pi/\lambda$), λ es la longitud de onda de la luz y ω es la frecuencia de radiación. En el proceso de dispersión se asume que los fotones son dispersados solamente una vez al pasar por la suspensión coloidal, despreciando la probabilidad de dispersión múltiple. Además, se considera que la dispersión es cuasi-elástica, ya que el cambio en la frecuencia es muy pequeño, por lo tanto, la magnitud del vector de propagación de la luz dispersada es $|k_s| = 2\pi/\lambda$. Adicionalmente, tanto el solvente como las partículas se consideran materiales dieléctricos lineales. Entonces, el campo eléctrico dispersado se obtiene resolviendo las ecuaciones de Maxwell considerando el problema de una onda electromagnética que se propaga por un medio descrito por una constante dieléctrica local $\varepsilon(\mathbf{r}, t)$ en la posición \mathbf{r} , relativa a un origen arbitrario O , al tiempo t . El campo eléctrico dispersado, $E_s(\mathbf{R}, t)$ se calcula como:

$$E_s(\mathbf{R}, t) = -\frac{k_s^2 E_0}{4\pi} \frac{\exp[i(k_s R - \omega t)]}{R} \int_V \left[\frac{\varepsilon(\mathbf{r}, t) - \varepsilon_F}{\varepsilon_F} \right] \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3r, \quad (3.2)$$

donde R indica un punto con posición sobre el detector en el campo lejano, ε_F es la constante dieléctrica del medio donde están suspendidas las partículas, V el volumen de dispersión y \mathbf{q} es el vector de dispersión que se define como la diferencia entre el vector de onda dispersado y el vector de onda incidente $\mathbf{q} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$. Suponiendo que la dispersión es elástica o cuasielástica ($|\mathbf{k}_s| \simeq |\mathbf{k}_i|$), la magnitud de este vector está relacionada con el índice de refracción del solvente (n_F) y el ángulo de dispersión como $q = \frac{4\pi n_F}{\lambda} \sin(\frac{\theta}{2})$. En la fig.(3.3) se presenta el esquema del experimento de dispersión de luz.

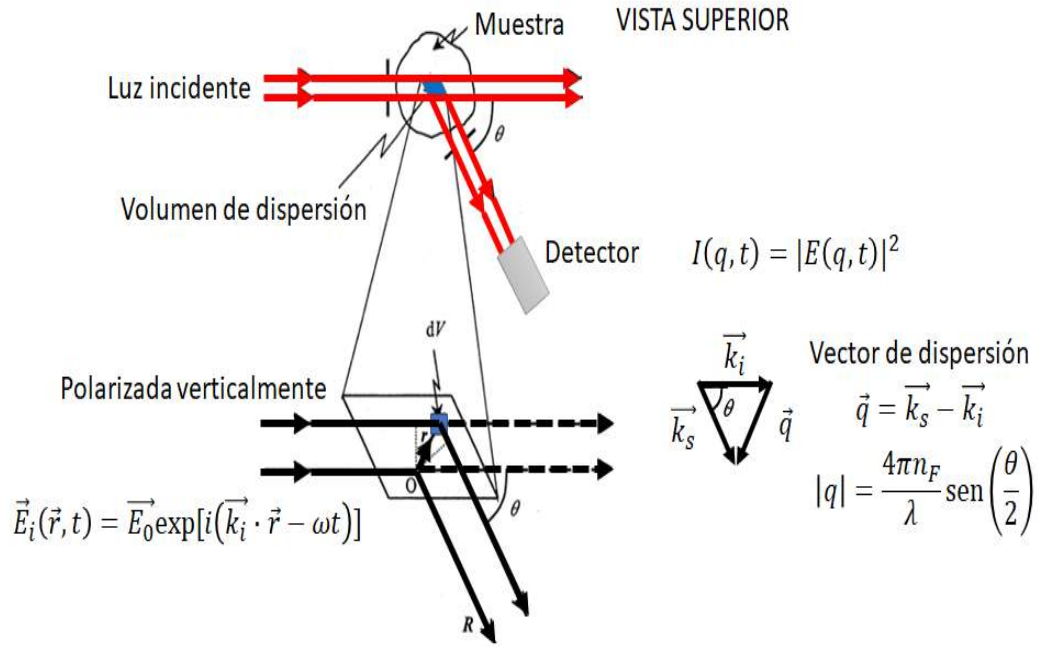


Figura 3.3: Esquema de experimento de dispersión

La ec.(3.2) se puede reescribir como la suma de las amplitudes infinitesimales de los campos $dE_s(\mathbf{R}, t)$ dispersados por cada elemento de volumen $dV = d^3r$ en la posición r como:

$$E_s(\mathbf{R}, t) = \int dE_s(\mathbf{R}, t), \quad (3.3)$$

donde

$$dE_s(\mathbf{R}, t) = -\frac{k_s^2 E_0}{4\pi} \frac{\exp[i(k_s R - \omega t)]}{R} \left[\frac{\varepsilon(\mathbf{r}, t) - \varepsilon_F}{\varepsilon_F} \right] \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) dV. \quad (3.4)$$

La ec.(3.4) representa la radiación debida a un dipolo puntual oscilante, es decir, el campo eléctrico incidente de magnitud E_0 y vector de propagación \mathbf{k}_s , induce en un elemento de volumen dV , en la posición \mathbf{r} , un momento dipolar de amplitud proporcional a $E_0[\varepsilon(\mathbf{r}, t) - \varepsilon_F]$ y oscila con una frecuencia angular ω . Este dipolo elemental dispersa luz en todas direcciones. Como se puede apreciar en la ecuación anterior, si el medio es totalmente homogéneo no hay dispersión, ya que $\varepsilon(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_F$. Dicho de otra manera, la radiación dispersada es causada por fluctuaciones en las propiedades dieléctricas del medio. Evidentemente, cualquier variación en el tiempo de la constante

dieléctrica local se ve reflejada en las variaciones temporales de la amplitud del campo eléctrico dispersado. Y como más adelante se muestra, el promedio temporal de la intensidad dispersada provee información sobre las correlaciones espaciales de las partículas. Para ello, se supone que la muestra está constituida por N partículas en un volumen de dispersión V cuyos centros de masa al tiempo t se describen por los vectores de posición \mathbf{R}_j . Si $\mathbf{R}_j(t)$ es la posición del centro de masa de la partícula j al tiempo t y $\mathbf{r}_j(t)$ es la posición del elemento de volumen dV_j de una partícula j , relativa a su centro de masa, el campo eléctrico dispersado se reescribe como:

$$E_s(\mathbf{R}, t) = -\frac{k_s^2 E_0}{4\pi} \frac{\exp[i(k_s R - \omega t)]}{R} \times \sum_j \left\{ \int_{V_j} \left[\frac{\varepsilon_p(\mathbf{r}_j, t) - \varepsilon_L}{\varepsilon_F} \right] \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) d^3 r_j \right\} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)), \quad (3.5)$$

donde $\varepsilon_p(\mathbf{r}_j, t)$ es la constante dieléctrica local en la posición \mathbf{r}_j en la partícula j , ε_L es la constante dieléctrica del líquido y ε_F es la constante dieléctrica promedio de toda la suspensión. La ec.(3.4) se reescribe como:

$$E_s(\mathbf{R}, t) = -E_0 \frac{\exp[i(k_s R - \omega t)]}{R} \sum_{j=1}^N b_j(\mathbf{q}, t) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)), \quad (3.6)$$

siendo $b_j(\mathbf{q}, t)$ la amplitud de dispersión de la partícula j , que se define como:

$$b_j(\mathbf{q}, t) = \int_{V_j} \frac{k_s^2}{4\pi} \left[\frac{\varepsilon_p(\mathbf{r}_j, t) - \varepsilon_L}{\varepsilon_F} \right] \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) d^3 r_j. \quad (3.7)$$

Como se puede observar, $b_j(\mathbf{q}, t)$ es la transformada de Fourier del perfil del índice de refracción, ya que $\varepsilon = n^2$. Entonces, el campo eléctrico total dispersado es el resultado de sumar el campo eléctrico dispersado por cada partícula de la muestra, a su vez, cada campo eléctrico es el producto de una amplitud de dispersión determinada por la distribución instantánea del material en el interior de la partícula y el factor de fase determinado por la posición instantánea de cada partícula en la solución.

Experimentalmente, la información que llega al detector es la intensidad de la luz

dispersada, es decir, $I(\mathbf{q}, t) = |E(\mathbf{q}, t)|^2$. Considerando las ecuaciones anteriores, la intensidad dispersada se escribe:

$$I_s(\mathbf{q}, t) = \frac{E_0^2}{R^2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j(\mathbf{q}, t) b_k^*(\mathbf{q}, t) \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_k(t))]. \quad (3.8)$$

Es claro que en la ec.(3.8) la intensidad está relacionada con la diferencia de fase $\Delta\phi = \mathbf{q} \cdot \Delta\mathbf{R}$; si ésta es cero, entonces la interferencia es constructiva, por lo tanto, hay un máximo en la intensidad. Mientras que, si es múltiplo de π , la interferencia es destructiva y la intensidad dispersada es mínima. Ya que las partículas dispersoras están en constante movimiento, la diferencia de fase fluctúa en el tiempo y, por consiguiente, también lo hace la intensidad dispersada. Como se puede observar en la ec.(3.8), la intensidad dispersada también depende del vector de dispersión y del tiempo.

3.2.1. Dispersión de luz estática

Para obtener información estructural del sistema se considera el promedio en el ensamble de la intensidad dispersada. Si el sistema es ergódico, el promedio temporal es equivalente al promedio espacial en el ensamble en un instante determinado. Por lo tanto, teniendo en cuenta la ec.(3.8), se obtiene que:

$$\langle I_s(q) \rangle = \frac{E_0^2}{R^2} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j(\mathbf{q}, t) b_k^*(\mathbf{q}, t) \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)] \right\rangle. \quad (3.9)$$

La ec.(3.9) expresa el promedio de la intensidad dispersada en función de la magnitud del vector de dispersión q , donde se asume que la muestra es espacialmente isótropa en promedio. Esta magnitud es el punto de partida en un experimento de dispersión de luz estática (SLS), pues provee información acerca de la forma, el tamaño y la configuración espacial de las partículas. El promedio de la intensidad dispersada $\langle I_s(q) \rangle$ se puede factorizar como el producto del factor de forma $P(q)$ y el factor de estructura $S(q)$. $P(q)$ solamente proporciona información sobre la estructura individual de las partículas, mientras que, $S(q)$ proporciona información sobre la configuración espacial de las mismas en la dispersión coloidal.

Si se considera que el sistema está muy diluido, las partículas están tan separadas que no interaccionan entre sí y, omitiendo el factor E_0^2/R^2 , la ec.(3.9) se puede reescribir

como:

$$\langle I_s(q) \rangle = \sum_{j=1}^N \langle |b_j(\mathbf{q})|^2 \rangle + \sum_{j \neq 1}^N \sum_{k=1}^N \langle b_j(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j) \rangle \langle b_k^*(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_k) \rangle. \quad (3.10)$$

El segundo término de la ec.(3.10) puede despreciarse considerando que la partícula j puede tomar cualquier posición en la muestra, sin ser afectada por las posiciones de las demás. En promedio, las partículas están distribuidas aleatoriamente, entonces $\langle b_j(q) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j) \rangle = 0$, y la ec.(3.10) queda como:

$$\langle I_s(q) \rangle = \sum_{j=1}^N \langle |b_j(\mathbf{q})|^2 \rangle. \quad (3.11)$$

La ec.(3.11) expresa que, en ausencia de correlaciones entre las partículas, la intensidad dispersada promedio es solamente la suma del promedio de las intensidades dispersadas por partículas individuales. Si las partículas son idénticas, entonces la intensidad dispersada se expresa como $\langle I_s(q) \rangle = N \langle |b(0)|^2 \rangle P(q)$, donde $P(q) = \frac{\langle |b(\mathbf{q})|^2 \rangle}{\langle |b(0)|^2 \rangle}$ [11]. Para obtener la expresión del factor de forma es importante recordar que el haz incidente no es deformado por el medio, es decir, el tamaño de las partículas es menor que la longitud de onda del láser. Esta condición queda expresada en la aproximación de Rayleigh-Gans-Debye (RGD) como:

$$|1 - m| \ll 1 \quad (3.12)$$

$$\frac{2\pi n_s}{\lambda} R |1 - m| \ll 1, \quad (3.13)$$

donde R es el radio de la partícula y $m = n_p/n_s$ es la relación entre el índice de refracción de las partículas y el medio. Bajo esta aproximación, si las partículas son esferas homogéneas de radio R y la densidad de la esfera es uniforme, la amplitud de

dispersión que aparece en la ec.(3.7) se puede expresar como:

$$\begin{aligned}
 b(\mathbf{q}) &= \frac{k_s^2}{4\pi} \left[\frac{\varepsilon_p(\mathbf{r}) - \varepsilon_L}{\varepsilon_0} \right] \int_{esfera} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3r \\
 b(q) &= \frac{k_s^2}{4\pi} \left[\frac{\varepsilon_p(\mathbf{r}, t) - \varepsilon_L}{\varepsilon_0} \right] \frac{4\pi R^3}{3} \left[\frac{3}{(qR)^3} (\sin(qR) - (qR) \cos(qR)) \right] \\
 &= \frac{k_s^2}{4\pi} \left[\frac{\varepsilon_p(\mathbf{r}, t) - \varepsilon_L}{\varepsilon_0} \right] \frac{4\pi R^3}{3} \left[\frac{3}{qR} j_1(qR) \right],
 \end{aligned}$$

donde $j_1(x)$ es la función esférica de Bessel de primer orden. Dado que $\frac{3}{x}j_1(x) \rightarrow 1$, cuando $x \rightarrow 0$, el factor de forma de una esfera homogénea viene dado por [12]:

$$P(q) = \left[\frac{3}{(qR)^3} (\sin(qR) - (qR) \cos(qR)) \right]^2. \quad (3.14)$$

En el caso de las partículas de nanogel, Stieger y colaboradores [13] propusieron un modelo donde se asume que la densidad de masa del polímero no es constante, pues se considera que la partícula tiene un núcleo donde la densidad de la red polimérica es mayor y ésta decrece gradualmente hacia la superficie. Este comportamiento se puede escribir matemáticamente como la convolución de una caja con una Gaussiana y, en este caso, el factor de forma queda como [14]:

$$P_{inho}(q) = \left[\frac{3[\sin(qR_{in}) - qR_{in} \cos(qR_{in})]}{(qR_{in})^3} \exp\left(\frac{-(\sigma_R q)^2}{2}\right) \right]^2, \quad (3.15)$$

donde σ_R se define como $\sigma_R = 0.25(R_{EXT} - R_{CORE})$, R_{EXT} es el radio externo de la partícula, R_{CORE} es el radio del núcleo y R_{in} representa la distancia desde el centro de la partícula para la cuál la densidad ha decrecido hasta la mitad de su valor y es igual a: $R_{in} = 0.5(R_{EXT} + R_{CORE})$. En la fig.(3.4) se muestra una representación de la estructura interna del nanogel.

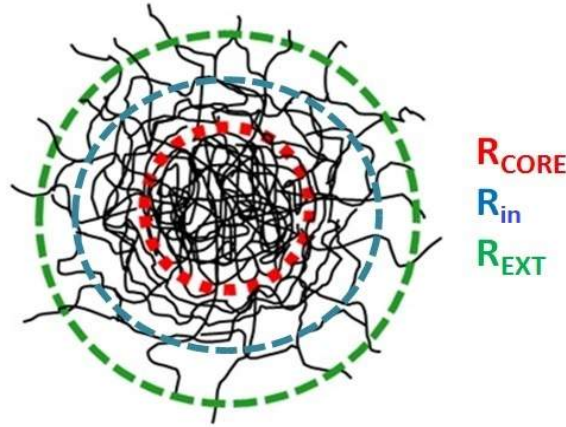


Figura 3.4: Estructura interna de un nanogel de pNIPAM. La densidad polimérica decrece gradualmente desde el centro R_{CORE} hasta la superficie de la partícula R_{EXT} . R_{in} es la distancia para la cuál la densidad en masa de la partícula es igual a la mitad del valor que posee en el núcleo de la misma.

Otro parámetro que sirve para caracterizar las dimensiones de una partícula coloidal es el radio de giro R_g , el cuál se puede obtener a través de la teoría de RGD. La aproximación que realiza esta teoría, es considerar que la partícula está constituida por N centros dispersores. Así, el factor de forma se puede escribir como [15]:

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{\text{sen}(qr_{ij})}{qr_{ij}}, \quad (3.16)$$

donde r_{ij} es la distancia entre los centros dispersores pertenecientes a una misma partícula. En esta ecuación se puede observar que el factor de forma también describe la interferencia entre los campos eléctricos dispersados por diferentes elementos de volumen dentro de cada partícula. Nótese que si, en la ec.(3.16), se hace una expansión en serie de potencias en q y nos quedamos con los primeros dos términos, se obtiene [16]:

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{\text{sen}(qr_{ij})}{qr_{ij}} = 1 - \frac{q^2}{6N^2} \sum_i^N \sum_j^N r_{ij}^2 = 1 - \frac{1}{3} q^2 R_g^2. \quad (3.17)$$

La ec.(3.17) solamente es válida cuando $q^2 R_g^2 < 1$ y se le conoce como la aproximación de Guinier [17], donde R_g es el radio de giro, definido como la distancia promedio

ponderada por la distribución de masa sobre su centro de masa como:

$$R_g = \frac{1}{2N^2} \sum_i^N \sum_j^N r_{ij}^2. \quad (3.18)$$

Así como el factor de forma contiene información sobre la dependencia angular del promedio de la intensidad dispersada por una partícula, el factor de estructura da cuenta de la dependencia angular del promedio de la intensidad dispersada debido a la correlación espacial entre ellas. Cuando el sistema está concentrado, es necesario considerar la interacción entre las partículas, es decir, incluir los efectos de interferencia de la luz dispersada por diferentes partículas. Entonces, si en la ec.(3.9) se considera que las partículas son esferas homogéneas e idénticas, $b_j(\mathbf{q})=b(q)$, la intensidad dispersada por un sistema concentrado y monodisperso es:

$$\langle I_s(q) \rangle = b^2(q) \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)] \rangle = Nb^2(0)P(q)S(q), \quad (3.19)$$

donde $S(q)$ es el *factor de estructura estático* y representa una medida de las correlaciones espaciales entre partículas o la distribución promedio de las partículas en el sistema y se define como:

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)] \rangle. \quad (3.20)$$

En la ecuación anterior se observa que el factor de estructura estático depende de las posiciones de las partículas. En el caso de un sistema diluido, donde no hay correlación entre las partículas, es decir, la distancia de separación promedio entre las partículas es mucho mayor que el alcance del potencial de interacción, $S(q) = 1$. El factor de estructura estático está relacionado con la función de distribución radial, $g(r)$, por ser la transformada de Fourier de ésta:

$$S(q) = 1 + 4\pi \frac{N}{V} \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr. \quad (3.21)$$

El comportamiento del factor de estructura estático varía de acuerdo al arreglo espacial de las partículas. En el caso de un cristal, las partículas se disponen espacialmente de tal manera que el orden es de largo alcance. Definida la celda unidad, es posible repro-

ducir la estructura del cristal. Sin embargo, en el caso de sistemas coloidales es muy improbable la existencia de monocristales y, en general, los coloides cristalinos están formados por dominios. En un líquido, el orden es de corto alcance. Estas diferencias entre los cristales y los líquidos se ven reflejadas en los factores de estructura estáticos o, equivalentemente, en las funciones de distribución radial. En general, la posición del pico principal q_{max} está relacionada con la distancia promedio entre partículas vecinas r_{max} mediante $q_{max} \approx \frac{2\pi}{r_{max}}$, mientras que la altura del pico principal está relacionada con el grado de correlación entre los primeros vecinos. En la fig.(3.5) aparecen dos ilustraciones que muestran el factor de estructura estático y la función de distribución radial de un sistema en estado líquido (A) y otro en estado cristalino (B). En la fase líquida, la correlación es máxima a pequeñas distancias y decrece gradualmente hasta la unidad, donde las posiciones de las partículas están decorrelacionadas. En cambio, cuando las partículas se encuentran en fase cristalina, se forman redes que dan lugar a picos pronunciados y periódicos.

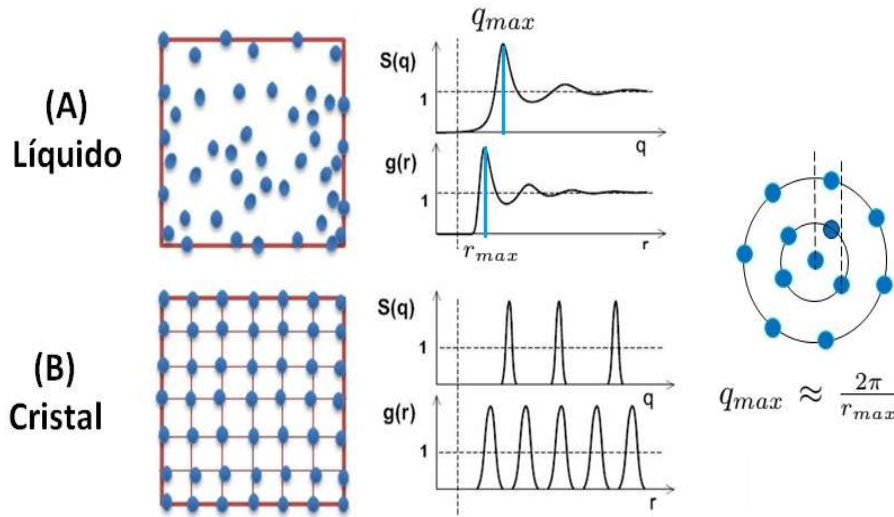


Figura 3.5: Estructura, factor de estructura estático $S(q)$, función de distribución radial, $g(r)$ y posición del pico principal, q_{max} de un sistema coloidal en estado líquido (A) y cristalino (B).

Para identificar el tipo de red cristalina se hace un análisis de las posiciones de los picos de Bragg, $q_{hkl} = \frac{2\pi}{g} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ donde h , k y l son los índices de Miller y g es el parámetro de red. Por ejemplo, para una red cúbica centrada en el cuerpo (BCC) $g=(2/n)^{1/3}$ y para una red cúbica centrada en las caras (FCC) $g=(4/n)^{1/3}$ donde n es

la densidad del número de partículas [18]. En el caso de una red tipo BCC se debe cumplir que la suma de los índices de Miller correspondientes a cada uno de los picos de Bragg debe ser par, $q_1=q_{110}$, $q_2=q_{200}$, $q_3=q_{211}$, etc. En este caso, la razón entre los vectores de dispersión donde aparecen picos de Bragg poseen valores muy bien definidos. Para una red BCC, las posiciones relativas son 1:1.41:1.73:2.00:2.23:2.45. Sin embargo, en una red tipo FCC todos los índices de Miller deben ser pares o todos deben ser impares, $q_1=q_{111}$, $q_2=q_{200}$, $q_3=q_{220}$ y las posiciones relativas correspondientes deben ser 1:1.15:1.63:1.91:2.00:2.31 [19].

Para medir el factor de estructura de un sistema coloidal se debe medir primero la dependencia angular de la intensidad dispersada por éste ($I_{conc}(q)$). Después, ésta se normaliza por la intensidad dispersada por una muestra formada por el mismo tipo de partículas, pero muy diluida para que no existan interacciones entre ellas ($I_{dil}(q)$). Finalmente, $S(q)$ se obtiene a partir del cociente de la intensidad dispersada por la muestra concentrada y la intensidad dispersada por la muestra diluida:

$$S(q) \propto \frac{N_{dil} \langle I_{conc}(q) \rangle}{N_{conc} \langle I_{dil}(q) \rangle}. \quad (3.22)$$

En la fig.(3.6) se presenta el ejemplo de la intensidad dispersada por una muestra concentrada (A), una muy diluida (B) y el factor de estructura de una dispersión de nanogeles de pNIPAM (C) cuando la temperatura es igual a $25^\circ C$.

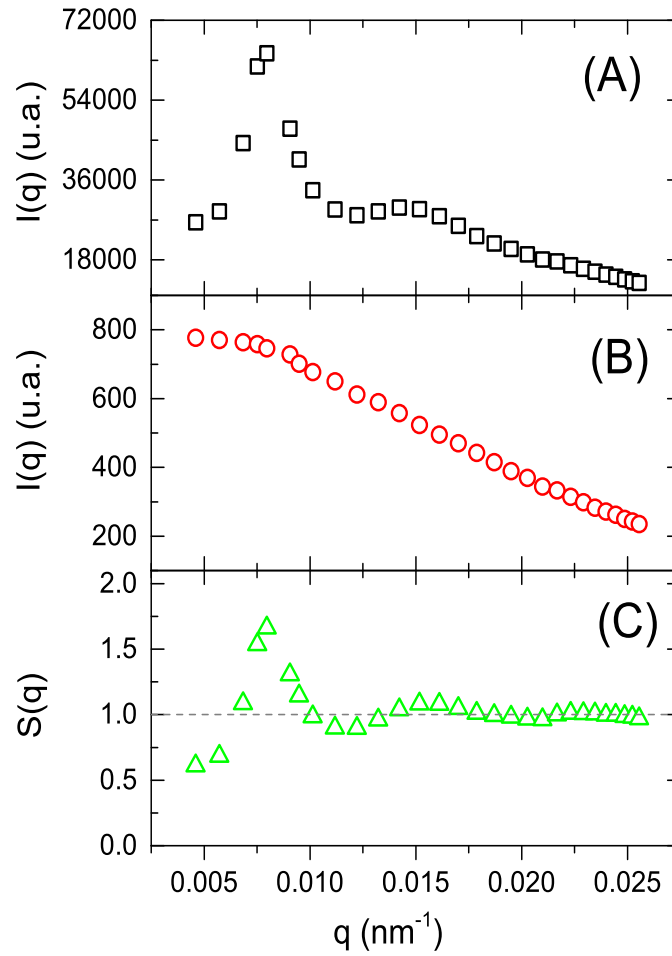


Figura 3.6: Ejemplo de la intensidad dispersada por nanogeles de pNIPAM cuando la temperatura es 25°C de una muestra concentrada (A) y una muy diluida (B). (C) Factor de estructura resultante de la muestra calculado a partir de la ec.(3.22).

3.2.2. Dispersión de luz dinámica

Esta técnica experimental también es conocida como dispersión de luz cuasi-elástica (QLS) o espectroscopía de correlación de fotones (PCS). Su principal objetivo es medir los coeficientes de difusión y los tiempos característicos de relajación de los sistemas coloidales. Las partículas dispersoras están en constante movimiento (browniano) y sus posiciones relativas varían en el tiempo, entonces la diferencia de fase está cambiando aleatoriamente y la intensidad dispersada $I_s(q, t)$ fluctúa en el tiempo. La información

sobre los procesos difusivos de las partículas se encuentra contenida en la función de autocorrelación temporal de la intensidad dispersada. Ésta cuantifica el cambio en la intensidad dispersada al tiempo t con la intensidad en un momento después $t+\tau$ y se expresa matemáticamente como:

$$G_{(2)}(q, \tau) = \langle I_s(q, t) I_s(q, \tau + t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_t^{T+t} I_s(q, t') I_s(q, t' + \tau) dt'. \quad (3.23)$$

Para el instante τ igual a cero, la función de autocorrelación de la intensidad dispersada alcanza su valor máximo $\langle I_s(q, t)^2 \rangle$. En cambio, para tiempos mayores al tiempo típico de fluctuación τ_A , las intensidades $\langle I_s(q, t) \rangle$ y $\langle I_s(q, \tau + t) \rangle$ son independientes y $G_{(2)}(q, \tau) = \langle I_s(q, t) \rangle^2$. En la fig. (3.7) se muestra el comportamiento de la función de autocorrelación temporal de la intensidad dispersada.

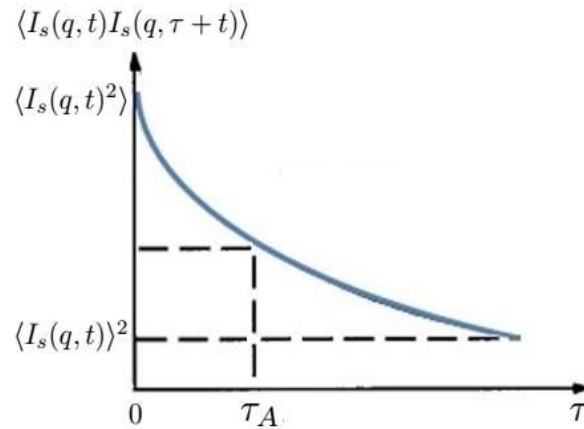


Figura 3.7: Comportamiento de la función de auto-correlación de la intensidad dispersada.

De manera análoga, la función de autocorrelación para los campos eléctricos dispersados se escribe como:

$$G_{(1)}(q, \tau) = \langle E_s(q, t) E_s^*(q, t + \tau) \rangle. \quad (3.24)$$

Normalizando las ec.(3.23, 3.24) con su valor al instante de tiempo $\tau=0$, se obtiene:

$$\begin{aligned} g^{(1)}(q, \tau) &= \frac{\langle E_s(q, t) E_s^*(q, t + \tau) \rangle}{\langle |E_s(q, t)|^2 \rangle} \\ g^{(2)}(q, \tau) &= \frac{\langle I_s(q, t) I_s(q, t + \tau) \rangle}{\langle I_s(q, t) \rangle^2}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

La conexión entre ambas funciones de autocorrelación viene dada por la *relación de Siegert*, la cual es válida para sistemas ergódicos [20]:

$$g^{(2)}(q, \tau) = 1 + \beta |g^{(1)}(q, \tau)|^2, \quad (3.26)$$

donde β es una constante que representa el grado de coherencia espacial de la luz dispersada sobre el detector. En la fig.(3.8) se presenta el comportamiento de la fluctuación de la intensidad dispersada y la función de autocorrelación normalizada, $|g^{(1)}(q, \tau)|^2$ en función del tiempo.

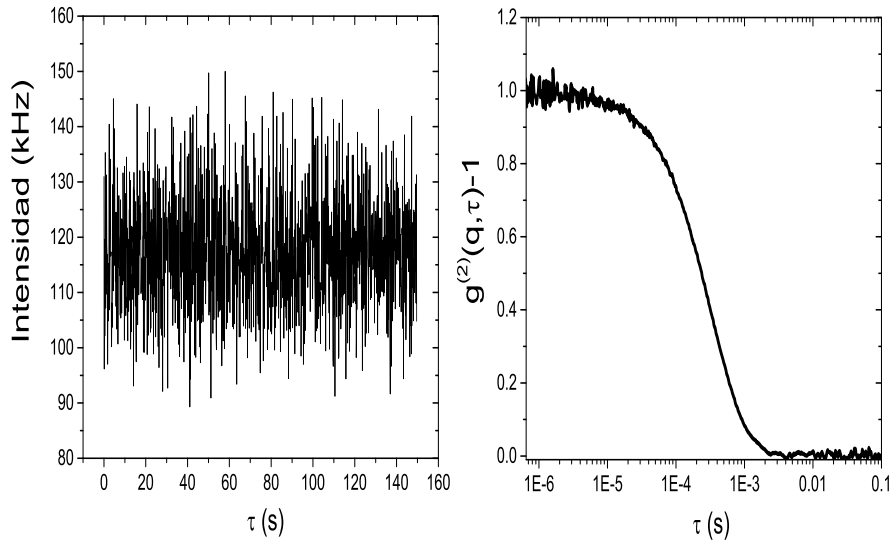


Figura 3.8: *Fluctuaciones de la intensidad dispersada y función de autocorrelación de la intensidad dispersada menos uno, $g^{(2)}(q, \tau) - 1$ en función del tiempo.*

El tiempo característico de caída de la función de correlación está relacionado con el coeficiente de difusión del sistema y con el vector de dispersión en el que se está realizando la medición.

Para obtener los coeficientes de difusión y, bajo algunas consideraciones, estimar los tamaños característicos de las partículas coloidales se emplea la función de autocorrelación normalizada de los campos eléctricos:

$$g^{(1)}(q, \tau) = \frac{\sum_{k,j=1}^N \langle b_j(\mathbf{q}, 0) b_k^*(\mathbf{q}, \tau) \exp i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_k(0) - \mathbf{R}_j(\tau)] \rangle}{\sum_{k,j=1}^N \langle b_j(\mathbf{q}) b_k^*(\mathbf{q}) \exp i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_k(0) - \mathbf{R}_j(0)] \rangle}. \quad (3.27)$$

Si las partículas coloidales son esferas homogéneas idénticas, la amplitud de dispersión cumple con $b_j(\mathbf{q}, \tau) = b_k(\mathbf{q}, \tau)$. Entonces, la ec.(3.27) se reescribe como:

$$g^{(1)}(q, \tau) = \frac{N^{-1} \sum_{k,j=1}^N \langle \exp(i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_k(0) - \mathbf{R}_j(\tau)]) \rangle}{S(q)} = \frac{F(q, \tau)}{S(q)}, \quad (3.28)$$

donde $F(q, \tau)$ es el factor de estructura dinámico y $S(q)$ el factor de estructura estático definido en secciones anteriores. Si el sistema está muy diluido las partículas no están correlacionadas entre sí, entonces los términos cruzados se eliminan ($i \neq j$), por lo tanto, el factor de estructura estático es igual a la unidad y el factor de estructura dinámico describe el movimiento de una sola partícula expresado como [21]:

$$F(q, \tau) = \langle \exp(i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}(0) - \mathbf{R}(\tau)]) \rangle. \quad (3.29)$$

En el caso de sistemas diluidos, la escala de tiempo está relacionada con la velocidad con la cual las partículas se mueven aleatoriamente. Entonces, su desplazamiento se considera como una variable aleatoria gaussiana definida como:

$$\Delta \mathbf{r}(\tau) = \mathbf{R}(0) - \mathbf{R}(\tau) = \int_0^\tau \mathbf{V}(t) dt, \quad (3.30)$$

donde $\mathbf{V}(t)$ es la velocidad de la partícula. Sustituyendo la ec.(3.30) en la ec.(3.29) y haciendo el promedio:

$$F(q, \tau) = \exp \left\{ \frac{-q^2 \langle \Delta \mathbf{r}^2(\tau) \rangle}{6} \right\}, \quad (3.31)$$

donde el desplazamiento cuadrático medio se calcula como:

$$\langle \Delta \mathbf{r}^2(\tau) \rangle = 2\tau \int_0^\infty \langle \mathbf{V}(0) \cdot \mathbf{V}(t) \rangle dt. \quad (3.32)$$

Si las partículas se mueven libremente, entonces el desplazamiento cuadrático medio

es $\langle \Delta \mathbf{r}^2(\tau) \rangle = 6D_0\tau$, donde D_0 es el coeficiente de autodifusión, el cual se vincula con el tamaño de la partícula por medio de la relación de Stokes-Einstein [22]:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H}, \quad (3.33)$$

siendo η la viscosidad del medio y R_H el radio hidrodinámico. Finalmente, la función de autocorrelación ec.(3.28) se escribe como:

$$g^{(1)}(q, \tau) = \exp(-D_0 q^2 \tau). \quad (3.34)$$

Donde se observa que la función de correlación normalizada de los campos eléctricos decae exponencialmente con un tiempo característico $\Gamma_0 = (D_0 q^2)^{-1}$.

Combinando experimentos de dispersión de luz dinámica y estática en sistemas muy diluidos, se puede extraer información sobre la forma y tamaño de las partículas coloidales, la cual se engloba en la razón entre el radio de giro y el radio hidrodinámico, R_g/R_H . Este parámetro adimensional tiene valores definidos dependiendo de la geometría de las partículas. Por ejemplo, para una esfera sólida es igual a 0.77, para un esferoide oblato oscila entre 0.875 y 0.987 [23] y para un cilindro es igual a 1.732 [24].

Otro dato importante en la caracterización de dispersiones coloidales es la masa de cada partícula, la cuál se calcula a partir de la densidad del número de partículas y la concentración en masa. El volumen en seco de la partícula, es decir, el volumen que ocuparía la partícula si fuese una esfera compacta sin solvente en su interior, se calcula a partir de la razón entre la masa de cada partícula y la densidad del pNIPAM (1.1 g/cm^3 [25]). Entonces, el porcentaje de agua en el interior de los nanogeles es la razón entre el volumen en seco y el volumen del nanogel dado por el radio hidrodinámico. Nótese que, como el volumen del nanogel depende de la temperatura, el porcentaje de agua que hay en su interior también lo hace. En este trabajo se calcularán dos porcentajes, uno a baja temperatura, donde los nanogeles se encuentran en un estado hinchado y otro a alta temperatura, por encima de la LCST, donde las partículas se encuentran en un estado colapsado, con el fin de estimar la fracción del nanogel que es ocupada por agua en ambos estados.

3.3. Dispositivos experimentales

3.3.1. Dispensor de luz 3D-LS

La interpretación de los resultados de dispersión de luz estática y dinámica es factible en la ausencia de dispersión múltiple. Sin embargo, en el caso de sistemas concentrados y/o formados por partículas con elevado contraste óptico, es muy probable que ocurra este tipo de dispersión, lo que genera errores en la interpretación de las medidas.

El *3D-LS* por sus siglas en inglés (*3-Dimensional Dynamic Light Scattering*) es un dispositivo que suprime de manera automática la dispersión múltiple. Esta técnica está basada en la correlación cruzada, la cual permite aislar la dispersión simple y suprimir las contribuciones de dispersión múltiple mediante el desarrollo de dos experimentos simultáneos sobre el mismo volumen de dispersión para extraer información común entre los experimentos individuales [26]. Para ello se consideran dos haces coherentes (i,j) con sus vectores de onda incidentes (k_{i1} , k_{i2}) y dispersados (k_{s1} , k_{s2}). Entonces, la función de correlación cruzada $G_{12}(\tau)$ de las intensidades dispersadas I_1 y I_2 se escribe como:

$$G_{12}(\tau) = \langle I_1(t)I_2(t + \tau) \rangle. \quad (3.35)$$

Si ambos experimentos de dispersión de luz tienen el mismo \mathbf{q} , pero utilizan distintas geometrías de dispersión y los fotones no son dispersados más de una vez, es decir, no hay dispersión múltiple, la función de autocorrelación $g^{(1)}(q, \tau)$, la función de autocorrelación medida, $G_{11}^{(1)}(\tau)$ y la función de correlación cruzada, $G_{12}^{(1)}(\tau)$ se relacionan como:

$$G_{11}^{(1)}(\tau) = (I_1^{(1)})^2 \left[1 + \beta_{11} |g^{(1)}(q, \tau)|^2 \right] \quad (3.36)$$

$$G_{12}^{(1)}(\tau) = (I_1^{(1)})(I_2^{(1)}) \left[1 + \beta_{12} |g^{(1)}(q, \tau)|^2 \right], \quad (3.37)$$

donde el superíndice (1) denota dispersión individual de los fotones, I_1 y I_2 son las intensidades promedio dispersadas vistas por el detector 1 y por el detector 2, respectivamente y, β es un parámetro experimental interpretado como la diferencia $g^{(ij)}(0) - g^{(ij)}(\infty) = \beta$, en otras palabras es la razón de señal a ruido en un experimento de dispersión de luz dinámica. β_{11} es la ordenada en el origen de la función de autocorrelación, la cual depende de la detección óptica y cuyo valor máximo es uno. Por otro lado, β_{12}

es la ordenada en el origen de la correlación cruzada y depende de la geometría de los caminos de los haces. La relación entre ambos parámetros se escribe en términos de δq , la cual describe el desajuste entre los vectores de dispersión \mathbf{q}_1 y \mathbf{q}_2 , la mala alineación entre los volúmenes de dispersión (δx) y la distancia entre el volumen de dispersión y el detector (R) como:

$$\beta_{12} = \beta_{11} \exp\left(\frac{-\delta q R^2}{4}\right) \exp\left(\frac{-\delta x^2}{R^2}\right). \quad (3.38)$$

En el caso de dispersión simple, la función de correlación cruzada y autocorrelación proporcionan la misma información, pero cuando los fotones son dispersados más de una vez, la deducción de $g^{(1)}(q, \tau)$ a través de $G_{11}(\tau)$ resulta muy complicada. En el caso de la técnica de correlación cruzada 3D, $G_{12}(\tau)$ se reescribe en términos de la intensidad colectada por los detectores (1, 2) y por los haces incidentes (i, j) como [27]:

$$G_{12}(\tau) = \langle I_1^i(0) I_2^i(\tau) \rangle + \langle I_1^j(0) I_2^j(\tau) \rangle + \langle I_1^i(0) I_2^j(\tau) \rangle + \langle I_1^j(0) I_2^i(\tau) \rangle \quad (3.39)$$

$$g_{12}^{(2)}(\tau) = \frac{3\langle I_1 I_2 \rangle + \langle I_1^i(0) I_2^j(\tau) \rangle}{\langle I_1^i I_1^j \rangle \langle I_2^i I_2^j \rangle} \quad (3.40)$$

$$= 1 + \frac{1}{4} \beta_{12} |g_{12}^{(1)}(q, \tau)|^2. \quad (3.41)$$

A pesar de que la contribución indeseable de los haces incidentes es detectada, éstas no son correlacionadas porque producen un vector de dispersión diferente $q_1 \neq q_2$, entonces solamente $\langle I_1^i(0) I_2^j(\tau) \rangle$ proporciona contribuciones correlacionadas. En un experimento de correlación cruzada 3D, el valor máximo de β_{12} es igual 0.25. En la fig.(3.9) se presenta el esquema de correlación cruzada 3D.

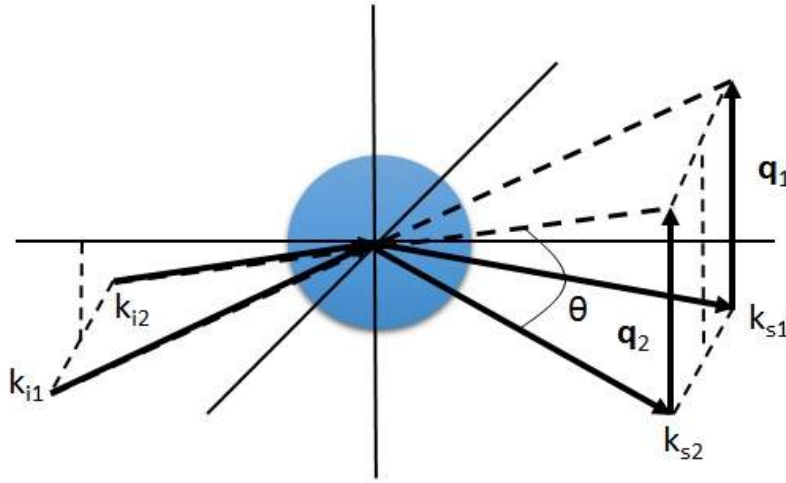


Figura 3.9: Esquema de correlación cruzada 3D donde los vectores de onda \mathbf{k}_{i1} y \mathbf{k}_{i2} corresponden a los haces incidentes en la muestra, mientras que, \mathbf{k}_{s1} y \mathbf{k}_{s2} son los vectores de onda de los haces dispersados. Nótese que ambos vectores de dispersión \mathbf{q}_1 y \mathbf{q}_2 son idénticos y paralelos.

Esta técnica de correlación cruzada 3D puede ser empleada en muestras turbias, donde las contribuciones de la dispersión múltiple en la medición de la intensidad dispersada se pueden eliminar combinando experimentos de dispersión de luz estática con dinámica, ya que β_{12} es la razón entre la intensidad dispersada solo una vez, $I^{(1)}(q)$ y la intensidad total dispersada, $I(q)$. Para ello, la intensidad total dispersada, $I(q)$ debe corregirse por el intercept reducido, es decir, la razón entre el valor del intercept de una muestra concentrada (β_{12}) y una diluida ($\beta_{12}^{(1)}$). Entonces, la intensidad dispersada sólo una vez, $I^{(1)}(q)$ se puede obtener de la siguiente forma:

$$I^{(1)}(q) = \sqrt{I_1^{(1)}(q)I_2^{(1)}(q)} = \sqrt{\frac{\beta_{12}}{\beta_{12}^{(1)}}} I_1(q)I_2(q). \quad (3.42)$$

Uno de los objetivos de esta tesis es obtener experimentalmente los $S(q)$ de dispersiones de nanogeles de pNIPAM en función de la concentración de partículas, por lo que el efecto de la dispersión múltiple estará presente. Para obtener el factor de estructura estático se debe utilizar la ec.(3.42) y considerar la ordenada al origen de la función de correlación dispersada por una muestra concentrada (β_{12}) y por una muestra muy diluida ($\beta_{12}^{(1)}$). Entonces, el factor de estructura estático se calcula a partir de la siguiente

expresión:

$$S(q) = \sqrt{\frac{\beta_{12}(q)}{\beta_{12}^{(1)}(q)}} \left(\frac{I_{conc}(q)}{I_{dil}(q)} \right). \quad (3.43)$$

En nuestro caso, los experimentos de dispersión de luz estática y dinámica se realizaron con el dispositivo 3D-LS (LS Instruments AG, Fribourg, Switzerland). En la fig.(3.10) se hace un bosquejo del instrumento, el cual está conformado por una fuente de luz láser de He-Ne de longitud de onda $\lambda=632.8$ nm, polarizado verticalmente al plano de dispersión. La luz láser incide en un par de espejos y, posteriormente, se ajusta mediante un conjunto de filtros ópticos. Con el fin de realizar el experimento de correlación cruzada 3D, el haz de luz se divide en dos haces paralelos por medio de un divisor de haz. Posteriormente, los haces son enfocados sobre el volumen de dispersión mediante una lente plana convexa L_1 . La celda de cuarzo que contiene a las partículas se encuentra sumergida en un fluido de índice de refracción muy parecido al del cuarzo (decalin). La temperatura del fluido es controlada por un baño térmico regulado por un recirculador externo COLE-PARMER 12108-10 conectado a un termostato. Una lente L_2 , idéntica a L_1 , permite que los haces dispersados sean paralelos después de pasar por ella para enfocarlos a dos fibras ópticas monomodales integradas con colimadores. Se usan fotodiodos de avalancha (APD) para detectar los fotones dispersados, donde la señal de salida de los fotodiodos es procesada en tiempo real por un correlador digital, el cual es capaz de construir la función de correlación cruzada de las intensidades dispersadas. Este sistema de detección se encuentra montado sobre un goniómetro, cuyo intervalo angular es de 15° a 150° . Finalmente, la función de correlación y el histograma de las intensidades dispersadas son almacenados en una computadora.

3.3.2. Zetasizer Nano ZS90

El dispositivo *Zetasizer Nano ZS90* de la marca Malvern se utilizó para medir los radios hidrodinámicos de la dispersiones de nanogeles en función de la temperatura. En la fig.(3.11) se presenta la configuración óptica del dispositivo, el cuál consta de un láser (1) que ilumina la muestra colocada en una celda (2). La luz dispersada por la muestra es medida por un detector situado a 90° (3). La intensidad de la luz incidente es ajustada con un atenuador (4) para mantenerla en el rango adecuado para no dañar el detector. La temperatura se controla a través de un termostato Peltier. La señal de la intensidad dispersada es procesada por un correlador (5), el cual compara la intensidad dispersada en intervalos sucesivos de tiempo. Finalmente, del análisis de la función de

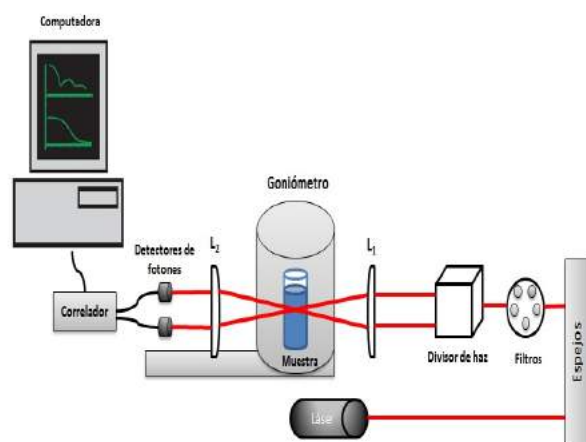


Figura 3.10: *Esquema del dispositivo experimental 3D-LS.*

correlación medida, se obtiene el coeficiente de difusión de las partículas [28].

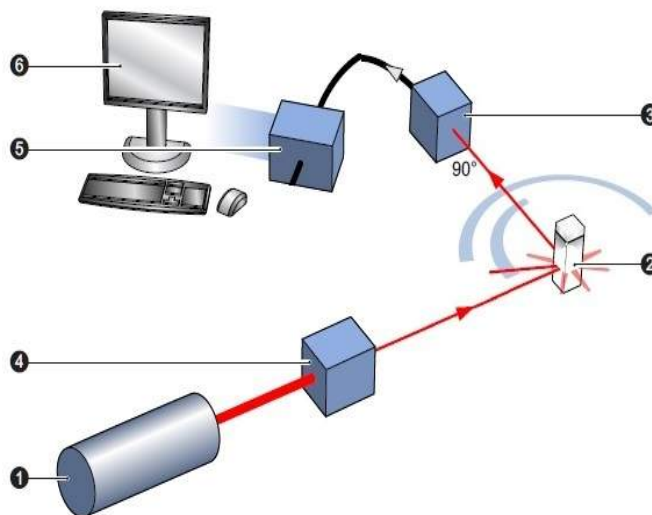


Figura 3.11: *Esquema del dispositivo Zetasizer Nano ZS90 [28].*

Referencias

- [1] R. Pelton y T. Hoare, Capítulo 1: Microgels and Their Synthesis: An Introduction, en Microgel Suspensions (eds A. Fernández-Nieves, H. M. Wyss, J. Mattsson y D. A. Weitz) Weinheim, Germany (2011) pp. 1-32.
- [2] H. Shimizu, R. Wada y M. Okabe, Polymer Journal **41** (2009) 771.
- [3] K. Y. Baek, M. Kamigaito y M. Sawamoto, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **40** (2002) 2245.
- [4] P. J. Dowding, B. Vincent y E. Williams, J. Colloid Interface Sci. **221** (2000) 268.
- [5] H. Senff y W. Richtering, Colloid Polym. Sci. **278** (2000) 830.
- [6] M. Andersson y S. L. Maunu, J. Polym. Sci. B Polym. Phys. **44** (2006) 3305.
- [7] A. Elaissari y A. R. Mahdavian, Capítulo 2: Polymerization Kinetics of Microgel Particles, en Microgel Suspensions: Fundamentals and Applications (eds A. Fernández-Nieves, H. M. Wyss, J. Mattsson y D. A. Weitz) Weinheim, Germany (2011) pp.33-51.
- [8] H. Senff y W. Richtering, J. Chem. Phys. **111** (1999) 1705.
- [9] J. Ramos, M. Peláez-Fernández *et.al.* Capítulo 4: Nanogels for Drug Delivery: the Key Role of Nanogel Drug Interactions, en Soft Nanoparticles for Biomedical Applications (eds J. Callejas-Fernández, J. Estelrich, M. Quesada-Pérez y J. Forcada) RSC Nanoscience y Nanotechnology (2014) pp. 133-157.
- [10] H. C. van de Hulst, Capítulo 1: Introducción, en Light scattering by small particles, John Wiley and Sons (1957) pp.3-9.

- [11] P.N. Pusey, Capítulo 1: Introduction to scattering experiments, en *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to soft condensed matter*, North Holland (2002).
- [12] Lord P. Rayleigh, *Proc. R. Soc. London A* **84** (1911) 25.
- [13] M. Stieger, W. Richtering *et. al.*, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 6197.
- [14] M. Stieger, J. Pedersen *et.al.*, *Langmuir* **20** (2004) 7283.
- [15] P. C. Hiemenz y R. Rajagopalan, Capítulo 5: Static and Dynamic Light Scattering and Other Radiation Scatterig, en *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York (1997) pp. 193-247.
- [16] J. Callejas-Fernández, J. Ramos *et.al.*, Capítulo 2: Experimental Techniques Used for the Characterization of Soft Nanoparticles, en *Soft Nanoparticles for Biomedical Applications*, The Royal Society of Chemistry (2014) pp. 19-108.
- [17] A. Guinier y G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-rays*. New York: Wiley Interscience (1955).
- [18] J. Liu, H. J. Schope y T. Palberg, *Part. Part. Syst. Charact.* **17** (2000) 206.
- [19] G.C.Wang y T.M. Lu, Capítulo 3: Kinematic Scattering of Waves and Diffraction Conditions, en *RHEED transmission mode and pole figures: Thin film and nanostructure texture analysis*. Springer, New York (2014) pp.23-39.
- [20] A. J. F Siegert, On the fluctuations in signals returned by many independently moving scatterers. Massachusetts Institute of Technology, Radiation Laboratory Report, 465. MIT, Cambridge (1949).
- [21] P. N. Pusey y R. J. A. Tough, Capítulo 4: Particle Interactions, en *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, ed. R. Pecora, Plenum Press, New York (1985) pp. 85-179.
- [22] C. C. Miller y J. Walker, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **106** (1924) 724.
- [23] A. K. Brewer y A. M. Striegel, *Analyst* **136** (2011) 515.
- [24] Q. Yan y Y. Zhao, *Chem. Sci.* **6** (2015) 4343.

-
- [25] F. J. Aangenendt, J. Mattsson et.al., Phys. Rev. Applied **8** (2017) 014003.
 - [26] K. Schaetzel, J. Mod. Opt **38** (1991) 1849.
 - [27] Urban Clauss, Tesis de doctorado: Development of Fiber Optic Based Dynamic Light Scattering for a Characterization of Turbid Suspensions, Alemania (1999).
 - [28] Zetasizer Nano User Manual. Malvern Instruments Ltd.: Worcestershire, United Kingdom (2007).

Capítulo 4

Estructura interna y propiedades ópticas de nanogeles de pNIPAM en función de la temperatura

Tal como lo afirman varios autores [1–3], los nanogeles de pNIPAM responden a cambios en la temperatura del medio, modificando su estructura interna y sus propiedades ópticas. Esta particularidad permite que los nanogeles de pNIPAM tengan aplicaciones en distintos ámbitos, por ejemplo en cristales fotónicos [4, 5], marcadores ópticos [6], instrumentos ópticos [7], sensores de temperatura [8], entre otros. Por este motivo, en las últimas décadas han sido objeto de estudio para aplicaciones tecnológicas [9–12] y utilizados como sistema modelo en investigaciones fundamentales en materiales suaves [13–15]. En esa dirección, en este capítulo se hace un estudio sobre la relación existente entre la estructura interna y las propiedades ópticas de los nanogeles de pNIPAM en función de la temperatura a través de dispersión de luz y refractometría. La estructura interna de los nanogeles se obtiene a partir de la medición del factor de forma, mientras que las propiedades ópticas se caracterizaron midiendo el índice de refracción de estas partículas. Posteriormente, proponemos un modelo para, a partir de la información estructural y del índice de refracción efectivo del nanogel medidos, poder establecer el perfil radial del índice de refracción de los nanogeles, así como su dependencia con la temperatura.

Este estudio se realizó con los sistemas S_1 y S_2 descritos en el Capítulo 3: “Materiales y métodos experimentales”. Las dispersiones coloidales formadas por estos nanogeles

a muy bajas fuerzas iónicas muestran un arreglo cristalino, lo que nos ha permitido determinar la densidad en número de partículas de la disolución madre obtenida tras la síntesis. El protocolo utilizado para determinar la concentración en número de partículas ha sido presentado en el Capítulo 3. Los valores obtenidos son $54 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ y $20 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ para S_1 y S_2 , respectivamente. Finalmente, la masa de cada partícula de pNIPAM se calcula a partir de la concentración en peso y la densidad en número de partículas, siendo en S_1 igual a $(5.8 \pm 0.2) \times 10^{-16} \text{ g}$ y en S_2 es $(15 \pm 1) \times 10^{-16} \text{ g}$.

4.1. Estructura interna

La estructura interna de los nanogeles considerados se obtiene a partir del factor de forma $P(q)$, medido mediante dispersión de luz estática. Para ello, es necesario obtener la dependencia angular del promedio temporal de la intensidad dispersada por una muestra muy diluida, para evitar interacciones entre las partículas. Para conocer cómo cambia la estructura interna de los microgeles con la temperatura, el factor de forma se midió desde los 20°C a los 40°C . Este intervalo es suficiente para poder registrar la transición volumétrica que sufren los nanogeles y poder medir así el factor de forma en estados expandidos y colapsados del nanogel. La dependencia angular de los factores de forma medidos a distintas temperaturas, representados con símbolos en la fig.(4.1) y la fig.(4.2), se hace menos pronunciada conforme aumenta la temperatura, consecuencia del colapso del nanogel. Para obtener información sobre las dimensiones de las partículas, utilizamos un modelo que considera una distribución inhomógena de la masa en el interior de la partícula y es válido bajo la aproximación de Rayleigh-Gans-Debye (RGD). Tal y como se mencionó en el capítulo anterior, considerando el modelo descrito en la ec.(3.15), la densidad radial decrece desde el borde del núcleo hasta la superficie de la partícula y se calcula como la convolución de una caja de dimensión R_{in} y una función gaussiana [16]. La validez de este modelo ya ha sido probada experimentalmente en distintos sistemas de nanogeles de pNIPAM [17, 18].

El ajuste a este modelo de los $P(q)$ medidos para el sistema S_1 a las distintas temperaturas (símbolos huecos) se muestran como líneas continuas en la fig.(4.1, a). El buen acuerdo encontrado entre la teoría y el experimento corrobora la validez de este modelo. Para estimar los parámetros estructurales de las partículas, se ha realizado un ajuste global a los factores de forma teniendo como único parámetro de ajuste el radio

del núcleo, el cuál se ha supuesto que no depende de la temperatura [19]. Además, el radio hidrodinámico obtenido mediante *DLS* se ha utilizado como un estimado del radio externo, $R_H = R_{EXT}$. Adicionalmente, se calcularon los radios de giro (R_g) por medio de la aproximación de Guinier utilizando la ec.(3.17). En la fig. (4.1, b) se grafica el radio del núcleo obtenido del ajuste, $R_{CORE} = (48.1 \pm 0.5)$ nm (línea negra punteada), el radio hidrodinámico (cuadrados rojos) y el radio de giro (círculos azules) para el sistema S_1 . Aquí se observa como el radio de giro e hidrodinámico decrecen suavemente hasta que la temperatura alcanza la LCST. Alrededor de la temperatura de transición, el radio hidrodinámico decrece abruptamente y se mantiene constante a altas temperaturas. Estos resultados concuerdan con lo reportado para un sistema similar [16]. Una cantidad muy útil que nos proporciona información sobre la conformación de las partículas es la razón entre el radio de giro y el radio hidrodinámico, $R_g(T)/R_H(T)$, la cuál se presenta en la fig.(4.1 c) en función de la temperatura. En ella podemos ver que $R_g(T)/R_H(T)$ aumenta al aumentar la temperatura. A temperaturas bajas, donde el nanogel se encuentra en un estado hinchado, como 20°C, $R_g/R_H = 85$ nm/141 nm=0.60, valor que es menor al esperado para una esfera compacta, donde $R_g/R_H = (3/5)^{0.5} = 0.774$ [20]. Sin embargo, a temperaturas superiores a la LCST, como 40°C, donde las partículas están colapsadas, la razón $R_g/R_H = 46$ nm/63 nm=0.73, valor muy cercano al esperado para una esfera homogénea. Estos resultados confirman que los nanogeles sintetizados poseen un núcleo más denso y que la densidad en masa decrece desde este núcleo hasta la superficie de la partícula.

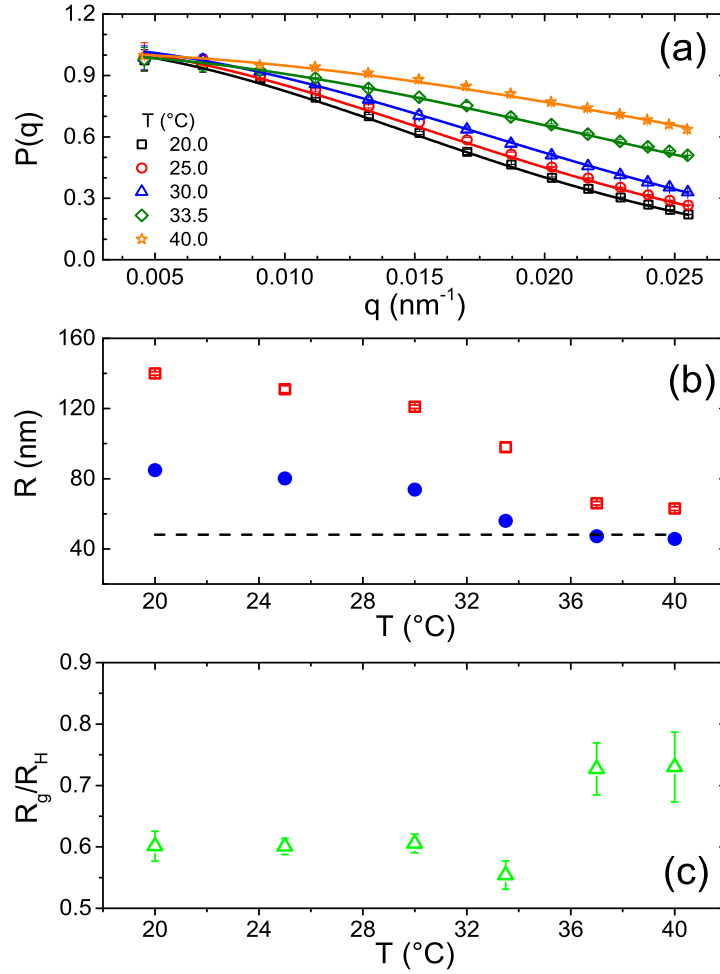


Figura 4.1: (a) Factores de forma medidos a 20°C (cuadrados negros), 25°C (círculos rojos), 30°C (triángulos azules), 33.5°C (rombos verdes) y 40°C (estrellas naranjas) y sus correspondientes ajustes realizados utilizando el modelo presentado en la ec.(3.15) (línea continua). (b) Parámetros estructurales: radio del núcleo (línea negra punteada), radio de giro (círculos azules) y radio hidrodinámico (cuadrados rojos). (c) Razón entre el radio de giro y el radio hidrodinámico, $R_g(T)/R_H(T)$, de las partículas S_1 en función de la temperatura.

De la misma manera que en el sistema S_1 , los factores de forma experimentales del sistema S_2 (símbolos huecos) se analizan en función de la temperatura, los ajustes realizados se presentan en líneas continuas en la fig.(4.2, a). Aquí podemos notar que, también en este caso, la teoría describe adecuadamente los valores experimentales. En la fig.(4.2, b) se muestran los tamaños característicos de este sistema, el radio

hidrodinámico (cuadrados rojos), el radio de giro (círculos azules) y el radio del núcleo (línea negra punteada) en función de la temperatura. De nuevo, el radio hidrodinámico y de giro disminuyen al incrementar la temperatura, mientras que el radio del núcleo se mantiene constante e igual a $R_{CORE}=(55 \pm 2)$ nm. Al igual que en el sistema S_1 , se analizó la razón $R_g(T)/R_H(T)$ en función de la temperatura, representada en la fig.(4.2, c). Nuevamente, a 20°C se obtiene que la razón del radio de giro y el radio hidrodinámico es menor que el valor esperado para una esfera compacta (0.774), ya que $R_g/R_H=95$ nm/156 nm=0.61. En cambio, cuando las partículas se encuentran a 40°C, la razón $R_g/R_H=65$ nm/84 nm=0.77, valor que nos indica que el nanogel, en el estado colapsado, se asemeja a una esfera homogénea.

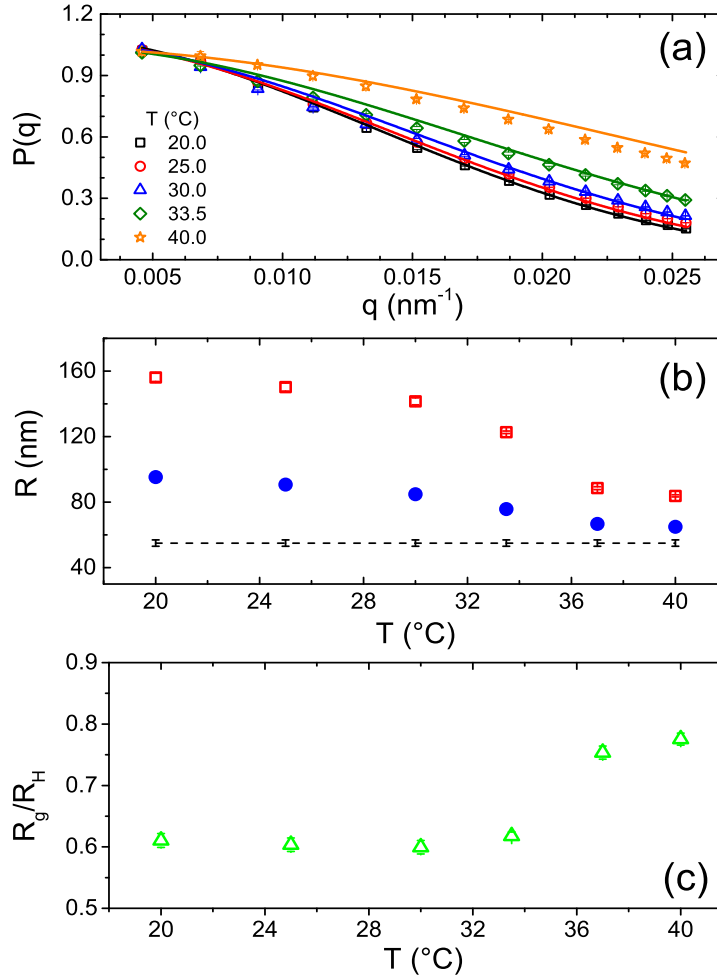


Figura 4.2: (a) Factores de forma medidos a las temperaturas de 20°C (cuadrados negros), 25°C (círculos rojos), 30°C (triángulos azules), 33.5°C (rombos verdes) y 40°C (estrellas naranjas) y sus correspondientes ajustes realizados utilizando el modelo presentado en la ec.(3.15) (línea continua). (b) Parámetros estructurales: radio del núcleo (línea negra punteada), radio de giro (círculos azules) y radio hidrodinámico (cuadrados rojos). (c) Razón entre el radio de giro y el radio hidrodinámico, $R_g(T)/R_H(T)$, de las partículas S_2 en función de la temperatura.

Para comprobar que la transición volumétrica que experimentan los nanogeles es reversible, se midió la dependencia del tamaño con la temperatura, ver fig.(4.3), variando a ésta de manera ascendente de 20°C a 40°C (cuadrados negros) y descendente, de 40°C a 20°C (círculos rojos), sobre la misma muestra. Como se puede apreciar en la figura, el proceso de hinchado y colapso no presenta histéresis por lo que es totalmente

reversible. A partir de estas medidas se calculó la temperatura de transición (T_c) por medio de un ajuste del tipo $R_H = A(T_c - T)^\alpha$ [21]. El ajuste realizado para obtener la T_c del sistema S_2 se muestra con una línea continua en la fig.(4.3) y la línea vertical representa la temperatura crítica encontrada $T_c=(35.1\pm0.1)^\circ\text{C}$. Para el sistema S_1 , se realizó el mismo análisis (datos no mostrados) y, en este caso, se obtuvo que $T_c=(34.5\pm0.1)^\circ\text{C}$.

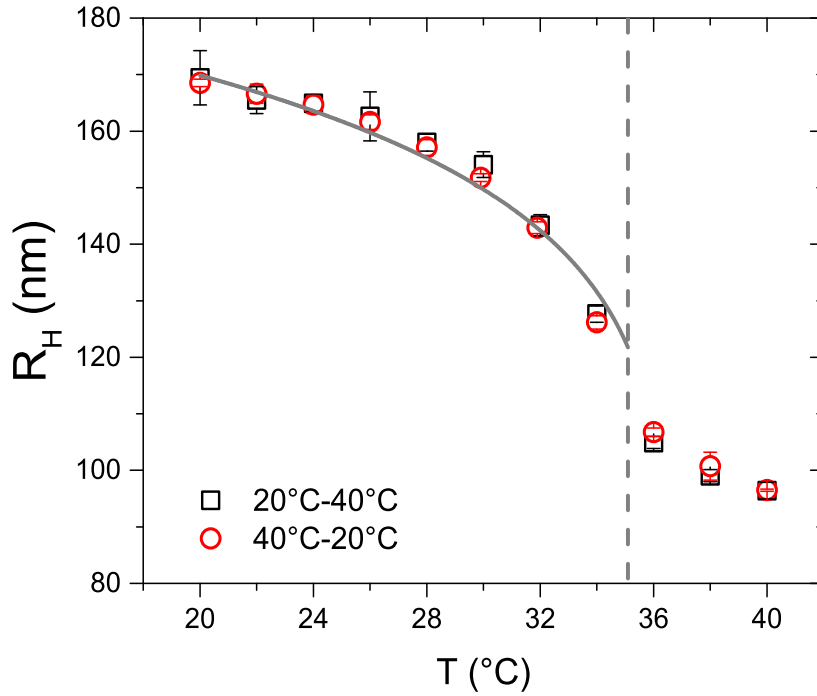


Figura 4.3: Radio hidrodinámico en función de la temperatura del sistema S_2 , aumentando la temperatura de 20°C a 40°C (cuadrados negros) y disminuyéndola de 40°C a 20°C (círculos rojos). La línea gris continua es el ajuste de los datos a una función $R_H = A(T_c - T)^\alpha$ utilizado para calcular la temperatura de transición $T_c=(35.1\pm0.1)^\circ\text{C}$.

Un vez caracterizada la estructura interna de los nanogeles de pNIPAM en ambos sistemas, se prosigue con la obtención de las propiedades ópticas, en particular del índice de refracción.

4.2. Propiedades ópticas

Para estimar el índice de refracción de los nanogeles de pNIPAM (n_{NG}) se midió la variación del índice de refracción efectivo de las dispersiones de nanogeles (n_{ef}) en función de la concentración de partículas y la temperatura por medio de un refractómetro Abbe NAR-1Tliquid con control de temperatura. Las mediciones de n_{ef} se realizaron a las mismas temperaturas que el factor de forma. Las medidas obtenidas para el sistema S_1 se muestran en la fig.(4.4), donde se puede observar que el índice de refracción efectivo aumenta con la concentración de partículas y disminuye con la temperatura.

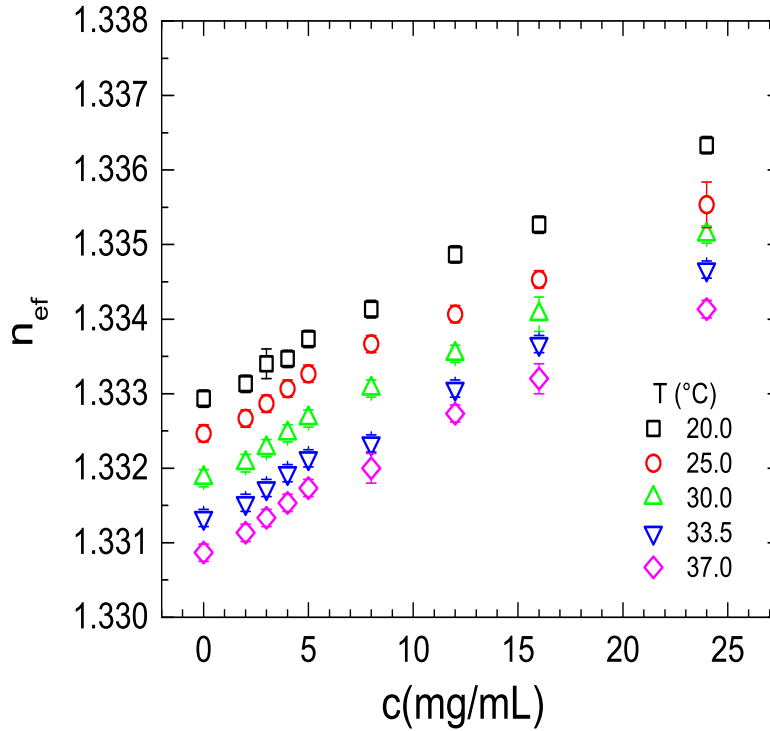


Figura 4.4: Índice de refracción efectivo en función de concentración de partículas y la temperatura para dispersiones de nanogeles del sistema S_1 .

Considerando la regla de mezclado de Newton, el índice de refracción efectivo de una dispersión se puede escribir como [22–24]:

$$n_{ef}^2 = (n_{NG}^2 - n_W^2)\phi_{NG} + n_W^2, \quad (4.1)$$

donde ϕ_{NG} es la fracción de volumen ocupada por los nanogeles, n_{NG} es el índice de refracción de las partículas y n_W es el índice de refracción del agua. La fracción de volumen ocupada por los microgeles a una determinada temperatura se puede calcular multiplicando la densidad en número de partículas, n , por el volumen ocupado por una de ellas, $\phi_{NG}(T) = n \frac{4}{3} \pi R_H^3(T)$. De esta manera, representando el cuadrado del índice de refracción efectivo en función de la fracción de volumen ocupada por los nanogeles, se obtiene una relación lineal, como se puede observar en la fig.(4.5), donde los símbolos representan los datos experimentales medidos a 20°C para el sistema S_1 y la línea recta continua el correspondiente ajuste. La obtención del índice de refracción de la partícula del microgel se obtiene a partir de la pendiente de dicha recta, b , es decir, a partir de:

$$n_{NG} = \sqrt{n_W^2 + b}. \quad (4.2)$$

Realizando este ajuste lineal a los datos medidos a cada temperatura para el sistema S_1 y S_2 , se obtuvieron los valores (círculos rojos y triángulos morados, respectivamente) que aparecen en la fig.(4.6). En esta figura también se ha incluido la dependencia medida del índice de refracción del agua con la temperatura (cuadrados azules), la cuál coincide con valores ya reportados [25]. En la gráfica se muestra como, para ambos sistemas, el índice de refracción aumenta con la temperatura y presenta un incremento abrupto alrededor de la LCST. En el estado hinchado, el índice de refracción de ambos nanogeles es del orden de 1.34, valor muy parecido al del agua. Por el contrario, en el estado colapsado, el índice de refracción aumenta hasta 1.40 (sistema S_1) y 1.42 (sistema S_2).

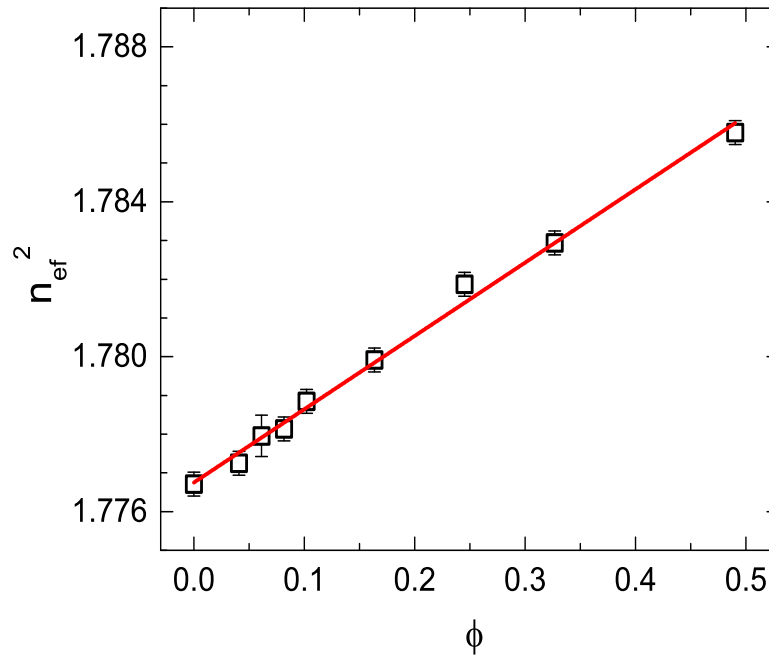


Figura 4.5: Variación del cuadrado del índice de refracción efectivo de dispersiones de nanogeles en función de la fracción de volumen cuando la temperatura es 20° C, en el caso del sistema S_1 .

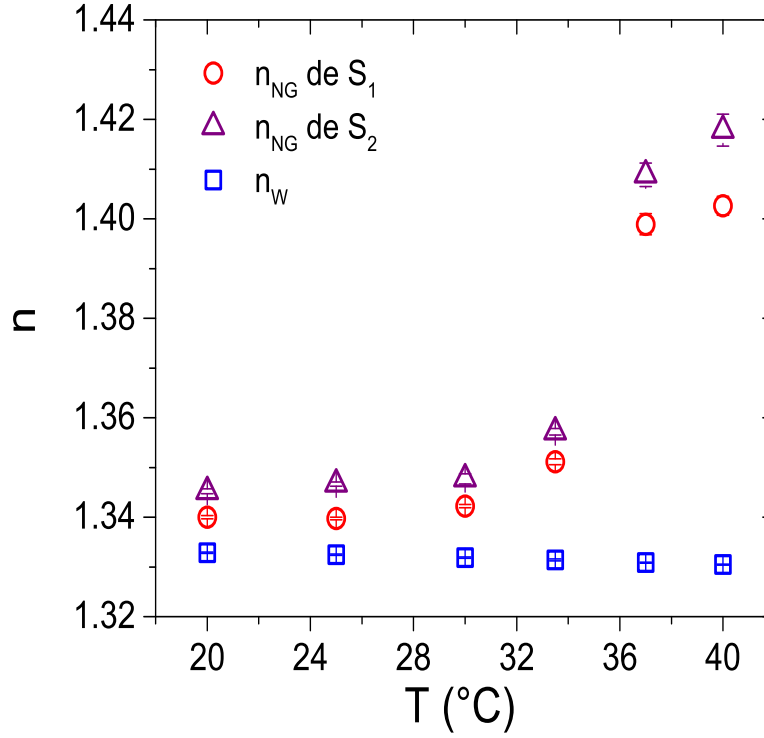


Figura 4.6: Índice de refracción en función de la temperatura de nanogeles de pNIPAM, n_{NG} , del sistema S_1 (círculos rojos), S_2 (triángulos morados) y del agua, n_W (cuadrados azules).

Los resultados anteriores dan prueba de que al variar los parámetros de la síntesis se pueden obtener partículas de diferente tamaño y contraste óptico. Por ejemplo, las partículas de S_2 son más grandes y densas en su interior, por lo que su índice de refracción es mayor. Con los índices de refracción de las partículas y los parámetros estructurales internos se verificó que se cumpliera la condición RGD para todas las temperaturas, es decir, $|\frac{n_{NG}}{n_W} - 1| \ll 1$ y $\frac{2\pi n_{NG} R}{\lambda} |\frac{n_{NG}}{n_W} - 1| \ll 1$ [26]. Por ejemplo, para el sistema S_1 cuando la temperatura es igual a 40°C, las condiciones RGD son iguales a 0.07 y 0.043, respectivamente.

Para poder entender el comportamiento del índice de refracción de los nanogeles, n_{NG} , con la temperatura y extraer información sobre las propiedades ópticas del interior del

nanogel, se calculó n_{NG} , utilizando la siguiente expresión [27]:

$$n_{NG} = \frac{1}{V} \int_0^{R_{EXT}} n(r) 4\pi r^2 dr, \quad (4.3)$$

donde V es el volumen de una partícula y R_{EXT} es su radio externo. Aquí suponemos que el perfil radial del índice de refracción de la partícula $n(r)$ posee una dependencia similar a la distribución radial de la densidad [16]. Es decir, se calcula como la convolución de una caja radial de dimensión R_{in} , $a(r)$, con una función gaussiana, $b(r)$:

$$a(r) = \begin{cases} 1 & r \leq R_{in} \\ 0 & r > R_{in} \end{cases} \quad (4.4)$$

$$b(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_R} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma_R^2}\right), \quad (4.5)$$

donde $\sigma_R = 0.25(R_{EXT} - R_{CORE})$ y $R_{in} = 0.5(R_{EXT} + R_{CORE})$, donde R_{EXT} y R_{CORE} son el radio externo y el radio del núcleo, respectivamente. Entonces, la dependencia radial del índice de refracción queda como $n(r) = (n_{CORE} - n_W)[a(r) * b(r)] + n_W$, donde n_{CORE} es el índice de refracción del núcleo de la partícula y $a(r) * b(r)$ representa la convolución entre las funciones $a(r)$ y $b(r)$. Note que $n(r)$ es igual al índice de refracción del núcleo cuando la distancia es cero e igual al índice de refracción del agua, cuando la distancia es igual al radio del nanogel. Esta dependencia radial representa un mayor contraste en el interior de la partícula y su disminución gradual desde el borde del núcleo hacia la superficie del nanogel como una función error. Cabe destacar que, una vez definido el perfil radial del índice de refracción y su dependencia con los parámetros estructurales, podemos resolver la ecuación integral ec.(4.3), ya que el único parámetro desconocido es el índice de refracción del núcleo del nanogel, n_C . En la fig.(4.7, I) y la fig.(4.7, II), se muestran las funciones $a(r)$ y $b(r)$, respectivamente, que describen el índice de refracción de las partículas de la síntesis S_1 medido a 30°C.

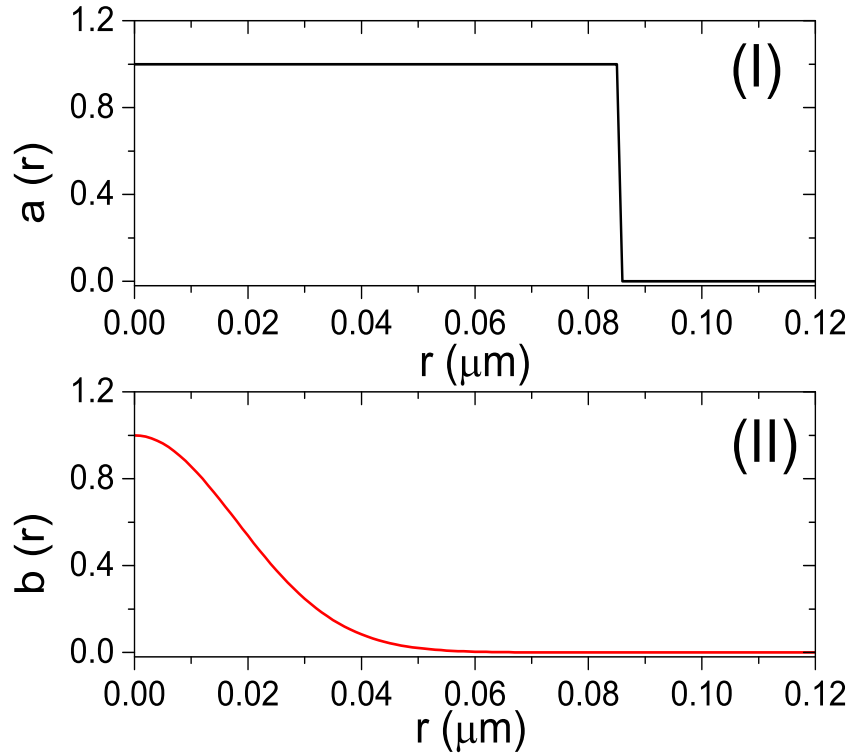


Figura 4.7: (I) Caja radial de dimensión R_{in} , $a(r)$ y (II) función gaussiana, $b(r)$. La convolución entre ambas funciones representa la dependencia radial del índice de refracción, $n(r)$ de las partículas de S_1 medida a $30^\circ C$.

Los perfiles radiales encontrados para S_1 y S_2 se muestran en la fig.(4.8 a) y fig.(4.8 b) respectivamente, y fueron calculados a $20^\circ C$ (línea azul continua), $30^\circ C$ (línea roja punteada) y $40^\circ C$ (línea negra discontinua). Para ambos sistemas, se indican en la figura con líneas verticales verdes el radio del núcleo y, con líneas verticales negras, rojas y azules los radios externos de los nanogeles correspondientes a las temperaturas de $20^\circ C$, $30^\circ C$ y $40^\circ C$, respectivamente. En las fig.(4.8 a) y fig.(4.8 b) se observa que a bajas temperaturas, el perfil radial del índice de refracción presenta una parte inicial es casi constante seguida por un decremento gradual hacia la superficie de la partícula. Sin embargo, a temperaturas superiores a la LCST, este decaimiento se torna abrupto debido al colapso de la partícula. Un resultado importante que se obtiene de esta descripción es que el índice de refracción del núcleo de los nanogeles de pNIPAM incrementa con la temperatura y presenta un cambio repentino alrededor de la temperatura de transición. El incremento del contraste del núcleo de la partícula

se puede explicar como un efecto del incremento de la densidad de masa en el mismo [16]. Es importante mencionar que los cálculos también se realizaron asumiendo que hay una dependencia lineal en el índice de refracción radial desde el núcleo hasta la superficie [19] y se encontraron diferencias insignificantes con los cálculos del índice de refracción del núcleo obtenido por medio del modelo de Stieger [28].

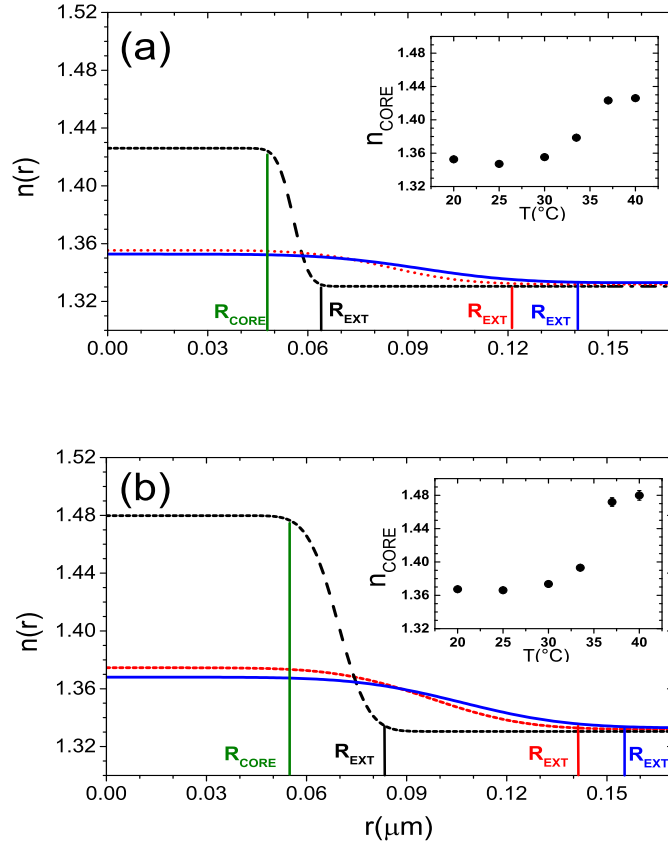


Figura 4.8: (a) Perfil radial del índice de refracción de S_1 y (b) perfil radial del índice de refracción de S_2 para tres temperaturas: 20°C (línea azul continua), 30°C (línea roja punteada) y 40°C (línea negra discontinua). Adicionalmente, las líneas verticales representan los radios del núcleo y los radios externos correspondientes a distintas temperaturas. Inserto: Índice de refracción del núcleo en función de la temperatura.

Los resultados presentados en este capítulo muestran un método simple para inferir las propiedades ópticas de los nanogeles por medio de sus propiedades estructurales. En este trabajo es que se ha conseguido conocer el perfil radial del índice de refracción de

partículas de nanogel considerando su distribución no homogénea de masa, así como su dependencia con la temperatura. En particular, por primera vez, se ha podido estimar el índice de refracción de la región más densa del nanogel. En resumen, en este capítulo se ha presentado un método muy sencillo para inferir propiedades ópticas de partículas de nanogel, a partir de la información estructural de las mismas, lo que hasta ahora no había sido reportado. Esta información puede ser de gran utilidad en ciencia de materiales para poder realizar empates del índice de refracción con nanopartículas tipo núcleo-corona, necesarios en el diseño de nanopartículas con propiedades ópticas sintonizables.

Referencias

- [1] R. H. Pelton y P. Chibante, *Colloids Surf.* **20** (1986) 247.
- [2] B. R. Saunders y B. Vincent, *Adv. Colloid Interface Sci.* **80** (1999) 1.
- [3] H. Senff y W. Richtering, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 1705.
- [4] S. Xu, J. Zhang *et.al.*, *Adv. Funct. Mater.* **13** (2003) 468.
- [5] J. M. Weissman, H. B. Sunkara *et.al.*, *Science* **274** (1996) 959.
- [6] J. M. Cathcart, L. A. Lyon *et.al.*, *Proc. of SPIE* **5403** (2004) 774.
- [7] C. E. Reese, A. V. Mikhonin *et.al.*, *J. Am. Chem. Soc* **126** (2004) 1493.
- [8] M. C. Chiappelli y R. C. Hayward, *Adv. Mater.* **24** (2012) 6100.
- [9] M. Das, H. Zhang y E. Kumacheva, *Annu. Rev. Mater. Res.* **36** (2006) 117.
- [10] I. Galaev y B. Mattiasson, *Smart Polymers: Applications in Biotechnology and Biomedicine*, Taylor and Francis Group, Boca Raton (2008).
- [11] V.C. Lopez, J. Hadgraft y M. J. Snowden, *Int. J. Pharm.* **292** (2005) 137.
- [12] J. Rubio-Retama, B. Lopez-Ruiz y E. Lopez-Cabarcos, *Biomaterials* **24** (2003) 2965.
- [13] H. Senff y W. Richtering, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 1705.
- [14] A. Moncho-Jordá, J. A. Anta y J. Callejas-Fernández, *J. Chem. Phys.* **138** (2013) 134902.
- [15] S. Ahualli, A. Martín-Molina y M. Quesada-Pérez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 25409.

- [16] M. Stieger, W. Richtering *et.al.*, J. Chem. Phys. **120** (2004) 6197.
- [17] M. Stieger, J. S. Pedersen *et.al.*, Langmuir **20** (2004) 7283.
- [18] U. Gasser, J. S. Hyatt *et.al.*, J. Chem. Phys. **141** (2014) 034901.
- [19] T. G. Mason y M.Y. Lin, Phys. Rev. E **71** (2005) 040801 (R).
- [20] G. C. Berry, Capítulo 2: Total Intensity Light Scattering from Solutions of Macromolecules, en Soft matter characterization (eds R. Borsali y R. Pecora) Springer Science y Business Media B.V. (2008) pp. 43-119.
- [21] I. Bischofberger y V. Trappe, Scientific Reports **5** (2015) 15520 .
- [22] W. Heller, Phys. Rev. **68** (1945) 5.
- [23] M. Alexander, L. F. Rojas-Ochoa *et.al.*, J. Colloid Interface Sci. **24** (2002) 35.
- [24] C. Haro-Pérez, L. F. Rojas-Ochoa *et.al.*, Effective interactions of charged vesicles in aqueous suspensions, en Structural and Functional Properties of Colloidal Systems, ed. R. Hidalgo-Álvarez, CRC Press, Taylor and Francis Group (2009) Vol. **146**, pp. 77-91.
- [25] P. Schiebener, J. Straub *et.al.*, J. Phys. Chem. Ref. Data **19** (1990) 677.
- [26] S. Jacquier y F. Gruy, Application of scattering theories to the characterization of precipitation processes, en Light Scattering Reviews 5: Single Light Scattering and Radiative Transfer (ed A. A. Kokhanovsky) Springer Science and Business Media (2010) pp. 37-78.
- [27] A. P. Philipse, C. Smits y A. Vrij, J. Colloid Interface Sci. **129** (1989) 335.
- [28] M. Ledesma-Motolinía, M. Braibanti, L.F. Rojas-Ochoa y C.Haro-Pérez, Colloids Surf. A Phys. Eng. Aspects **482** (2015) 724.

Capítulo 5

Propiedades estructurales de dispersiones de nanogeles poco cargados

En este capítulo se analizan las propiedades estructurales de una dispersión de nanogeles cargados electrostáticamente en función de dos parámetros: la temperatura y la concentración de sal en el medio. Con el fin de conocer primeramente cómo afectan estos dos parámetros al tamaño de las partículas, realizamos su caracterización en función de la temperatura y de la fuerza iónica. Posteriormente, se midieron los factores de estructura de dos sistemas con distinta concentración de partículas. Los $S(q)$ medidos fueron comparados con los calculados teóricamente a partir de la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando el potencial Yukawa empleado en esferas duras cargadas y utilizando la relación de cierre HNC. Finalmente, las cargas netas efectivas obtenidas a partir de este análisis fueron comparadas por las predichas por el modelo de Poisson-Boltzmann aplicado a una celda esférica, donde las partículas se suponen permeables a los iones.

5.1. Tamaño y forma de las partículas de nanogel en función de la temperatura y la fuerza iónica

Con el fin de obtener las propiedades estructurales de un sistema con baja carga electrostática se considera la síntesis S_3 del Capítulo 3: “Materiales y métodos experi-

mentales”, en donde se observa que la cantidad de iniciador (KPS) es baja comparada con la de los otros dos sistemas. Antes de obtener los factores de estructura de las dispersiones de nanogeles se caracteriza el tamaño y forma de las partículas en función de la temperatura y la concentración de sal, ya que trabajos experimentales y de simulación han demostrado que el radio hidrodinámico, tanto en nanogeles neutros como iónicos, disminuye al aumentar la concentración de cloruro de sodio en el medio [1–3] y que la temperatura de solución crítica inferior (LCST) se ve modificada [4–6]. En la fig.(5.1) se presentan los radios hidrodinámicos medidos por DLS en función de la temperatura para muestras con tres concentraciones de sal: sin sal o 0 μM (cuadros negros), 1 μM de NaCl (círculos rojos) y 10 μM de NaCl (triángulos verdes). La línea continua representa el ajuste realizado a las medidas para obtener la temperatura crítica utilizando la función $R_H = A(T_c - T)^\alpha$ [7].

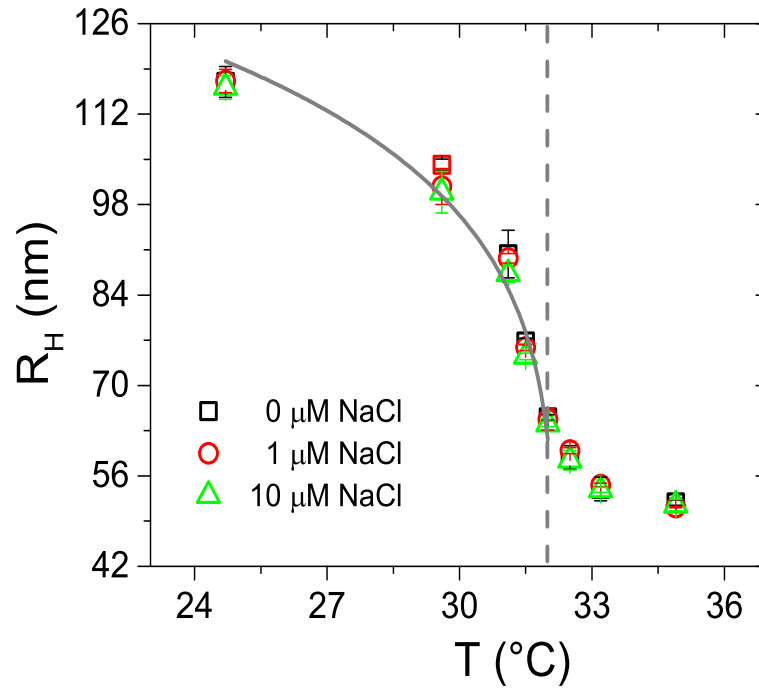


Figura 5.1: Radio hidrodinámico del nanogel en función de la temperatura, cuando éstos están dispersados en agua sin sal o 0 μM (cuadrados negros), 1 μM (círculos rojos) y 10 μM de NaCl (triángulos verdes) para el sistema S_3 . La línea continua representa un ajuste de los datos experimentales a la función $R_H = A(T_c - T)^\alpha$ [7], para determinar $T_c = (32.1 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, la cuál se muestra con una línea vertical discontinua.

En esta figura se puede observar que el tamaño no depende de la fuerza iónica del medio, al menos en el intervalo de concentraciones analizado. Por el contrario, sí depende fuertemente de la temperatura. A temperaturas bajas, en torno a los 25°C, el radio hidrodinámico es (117 ± 3) nm. Este decrece suavemente con la temperatura hasta la temperatura de transición, $T_c = (32.1 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, donde el tamaño disminuye bruscamente. A partir de este descenso, el tamaño se mantiene prácticamente constante, siendo el radio igual a (51.4 ± 1.4) nm a los 34.9°C. Es importante mencionar que la dispersión sigue siendo estable por encima de la temperatura de transición, siendo posible medir el tamaño de los nanogeles en el estado colapsado en el intervalo de sales empleado. Esto se debe a la repulsión existente entre los nanogeles ocasionada por la carga electrostática que poseen. No obstante, si la concentración de sal en el solvente es suficiente para apantallar esta repulsión, el sistema eventualmente podría agregar [8, 9]. La dependencia del tamaño en función de la temperatura se realizó calentando y enfriando una misma muestra para confirmar que el proceso es reversible. Como se puede apreciar en la fig.(5.2), el tamaño de los nanogeles medido en una muestra a 10 μM de NaCl no depende de si las dimensiones son caracterizadas variando la temperatura de manera ascendente de 24.7°C a 34.9°C (estrellas moradas) o descendente, de 34.9°C a 24.7°C (pentágonos azules), descartando una posible histéresis en el proceso de hinchado-colapso de los mismos. La independencia del tamaño y de la temperatura crítica de los nanogeles con la concentración de sal también se estudió mediante SLS midiendo el factor de forma a distintas temperaturas y concentraciones de sal. Los resultados se presentan en la fig.(5.3), donde el factor de forma se midió para nanogeles dispersados en agua desionizada (cuadrados negros) y en una solución acuosa a 10 μM de NaCl (triángulos rojos). Este estudio se realizó a 24.7°C, temperatura menor a la LCST (símbolos sólidos) y a 34.9°C, temperatura mayor a la LCST (símbolos huecos).

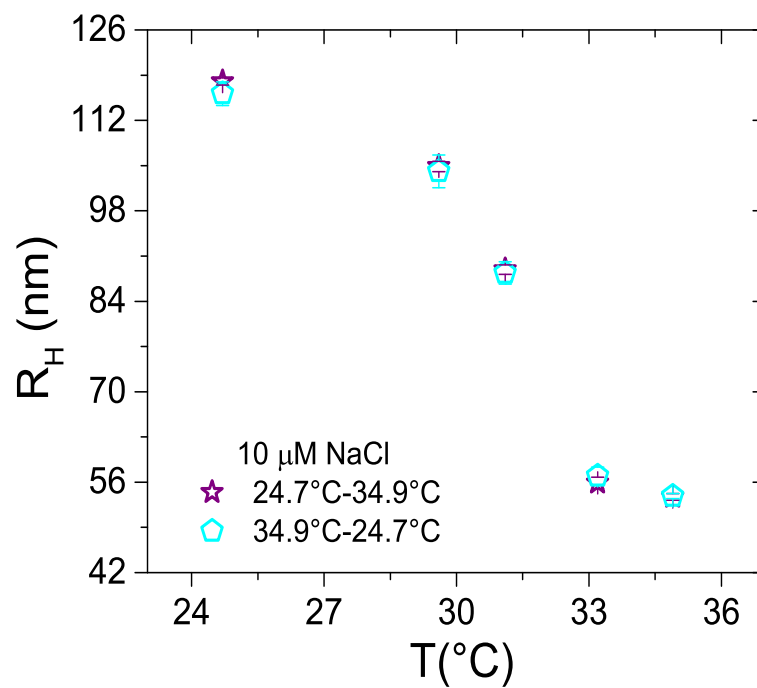


Figura 5.2: Radio hidrodinámico en función de la temperatura cuando la concentración salina es 10 μ M de NaCl aumentando la temperatura de 24.7°C a 34.9°C (estrellas moradas) y disminuyéndola de 34.9°C a 24.7°C (pentágonos azules).

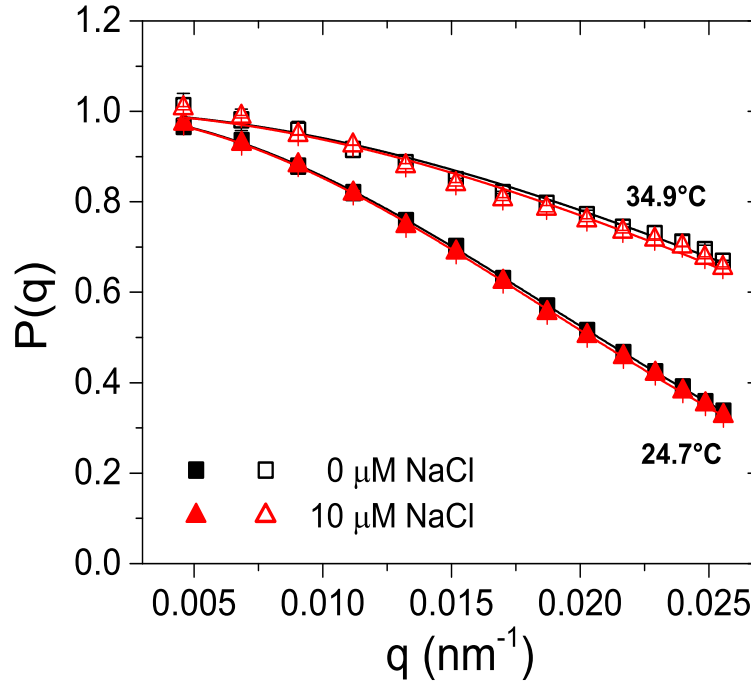


Figura 5.3: Factores de forma en función de la magnitud del vector de dispersión para dos condiciones salinas: sin sal o $0 \mu\text{M}$ (cuadrados negros) y $10 \mu\text{M}$ de NaCl (triángulos rojos) medidos a 24.7°C (símbolos completos) y 34.9°C (símbolos huecos). En línea continua se traza el ajuste correspondiente considerando la aproximación de Rayleigh-Gans-Debye.

A simple vista, aquí también podemos corroborar que la forma de los nanogeles es invariante bajo las concentraciones salinas consideradas y solamente se perciben diferencias en la dependencia angular cuando varía la temperatura. Es decir, al analizar la dependencia angular de la intensidad dispersada se obtiene que ésta es mayor a bajas temperaturas donde las partículas se encuentran en un estado hinchado, mientras que, la dependencia angular es más suave a altas temperaturas, ya que el tamaño de los nanogeles disminuye. Este comportamiento es congruente con lo reportado por otros autores para factores de forma medidos mediante dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS) [10].

Para realizar un análisis cuantitativo de la dependencia de las dimensiones de los nanogeles con la temperatura y concentración de sal, los factores de forma se ajustan

considerando un modelo de esfera homogénea y utilizando la aproximación RGD. El tamaño obtenido, denotado como R_{SLS} , se presenta como símbolos huecos en la fig.(5.4 a). Aquí podemos ver nuevamente que el radio del nanogel no depende de la concentración salina y que disminuye al aumentar la temperatura. El radio de los nanogel a temperaturas bajas, alrededor de los 24.7°C es (90 ± 4) nm y va disminuyendo al aumentar la temperatura. Alrededor de la temperatura de transición, esta disminución se hace más abrupta, y a temperaturas mayores se mantiene prácticamente constante y alrededor de un valor de (50 ± 2) nm. Alternativamente, también se obtuvo a partir de los factores de forma experimentales el radio de giro y su dependencia con la temperatura utilizando la representación de Guinier [11]. Los radios de giro resultantes se presentan como símbolos sólidos para dispersiones sin sal (cuadrados negros), a 1 μM (círculos rojos) y 10 μM (triángulos verdes) en la fig.(5.4). La razón entre el radio de giro y el hidrodinámico, $R_g(T)/R_H(T)$, es muy valiosa para conocer la conformación de los nanogel. Si se calcula en el estado hinchado y colapsado, la razón R_g/R_H es igual a 0.61 y 0.78, respectivamente, con lo que se puede inferir que en el estado hinchado el nanogel es una esfera formada por un núcleo más denso que el resto de la partícula [12, 13], mientras que, en el estado colapsado, el nanogel se parece a una esfera homogénea (0.77), como se puede observar en la fig.(5.4 b) donde se muestra la razón $R_g(T)/R_H(T)$ (símbolos semicompletos) en función de la temperatura para las tres concentraciones de sal antes mencionadas.

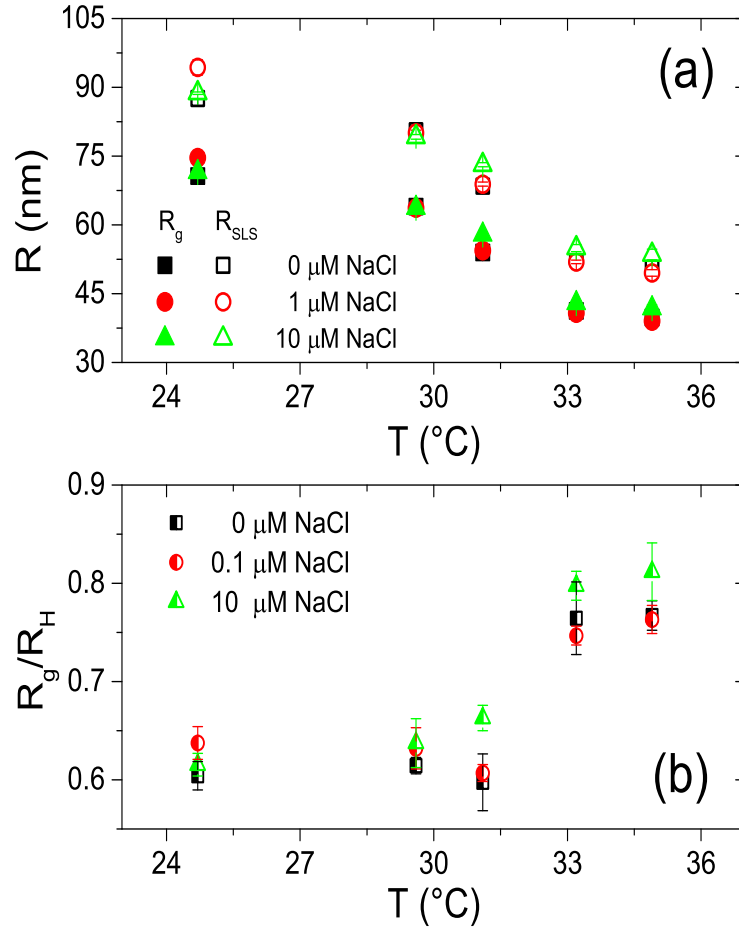


Figura 5.4: (a) Radios obtenidos del ajuste del factor de forma experimental usando la teoría RGD, R_{SLS} (símbolos sólidos) y radio de giro, R_g (símbolos huecos) en función de la temperatura para las condiciones salinas: agua sin sal (cuadrados negros), 1 μM (círculos rojos) y 10 μM de NaCl (triángulos verdes). (b) Razón entre el radio de giro y radio hidrodinámico, $R_g(T)/R_H(T)$ en función de la temperatura para las mismas concentraciones de sal que en (a).

Una vez demostrada la independencia del tamaño de los nanogeles obtenidos en la síntesis S_3 con la fuerza iónica (en nuestro intervalo de estudio), su esfericidad, y caracterizada la dependencia del radio con la temperatura, se realizó el estudio de sistemas correlacionados mediante la medición de los factores de estructura.

5.2. Propiedades estructurales en función de la temperatura y la fuerza iónica

Preparación de sistemas desionizados

La concentración de sal más baja que se puede conseguir experimentalmente en un sistema coloidal se obtiene poniendo en contacto la muestra con resinas intercambiadoras de iones. En nuestro caso, 1 mL de dispersión coloidal se coloca en una celda de cuarzo de 10 mm de radio externo con 0.3 g de resinas Amberlite IRN-150 (Fluka) y se sella, con el fin de evitar el contacto con el aire. El proceso de desionización se realiza bajo agitación continua, con el fin de acelerar el intercambio iónico pero, aun así, éste no es inmediato. Para garantizar la completa desionización se realizó un seguimiento en el tiempo de la estructura del sistema. Para ello, se preparó una muestra del sistema S_3 con $1.4 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, concentración que nos aseguró que el sistema estuviera en la fase líquida durante todo el proceso. El factor de estructura del sistema sin estar en contacto con resinas, medido a 24.7°C , se muestra en la fig.(5.5) con cuadrados negros. Como se puede apreciar, la dispersión posee una estructura de un líquido poco correlacionado, donde la altura del pico principal está en torno a 1.2. Este valor se incrementa una vez que se pone la muestra en contacto con resinas, tal y como se observa en el factor de estructura después de transcurrir una semana (círculos rojos), pues la altura del pico principal aumenta hasta 1.5. Conforme transcurre el tiempo de desionización, el grado de correlación aumenta, es decir, la altura del pico principal de $S(q)$ crece, lo que es señal de un incremento de la repulsión entre las partículas debido a la disminución de iones en el medio. Este aumento se mantiene durante las cuatro primeras semanas (triángulos azules), a partir de las cuales, el factor de estructura medido no sufre cambios apreciables, tal y como se puede ver en la medición realizada en la quinta semana (rombos magentas). Por este motivo, todos nuestros sistemas desionizados permanecieron al menos 4 semanas en contacto con resinas.

Para determinar el cambio de la concentración de iones en el medio con el tiempo de desionización del sistema, se compararon los factores de estructura medidos con los calculados teóricamente por medio de la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando el potencial Denton y utilizando la relación de cierre HNC. Para la muestra totalmente desionizada se ha considerado una concentración de sal de 10^{-7} M , ya que el agua pura posee esta concentración de iones H^+ y OH^- (véase “Apéndice A”

para más detalles). La carga se dejó como parámetro de ajuste y la línea continua azul que aparece en la fig.(5.5) corresponde al cálculo obtenido con una carga efectiva Denton o carga real efectiva, Z_{ef} , igual a $Z_{ef}=548\pm10$. Considerando que para bajas concentraciones de iones, la carga real efectiva no depende de la sal [14], dejamos esta carga fija y encontramos la concentración de sal que teóricamente mejor describe la evolución temporal del $S(q)$ experimental. Los factores de estructura así calculados son los que se muestran con líneas en la fig.(5.5). La dependencia de la concentración de sal con el tiempo de desionización aparece en la tabla (5.1) donde, tal y como esperábamos, ésta disminuye al aumentar el tiempo que la muestra se encuentra en contacto con las resinas.

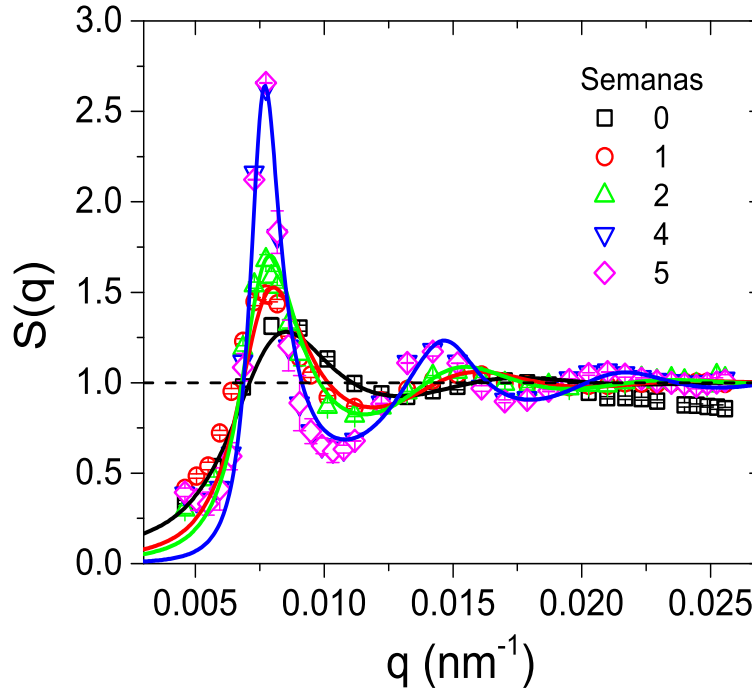


Figura 5.5: Evolución temporal del $S(q)$ de una muestra del sistema S_3 con $n=1.4$ $\text{pp}/\mu\text{m}^3$ medido a 24.7°C en contacto con resinas intercambiadoras de iones. En la parte superior derecha de la figura se indica el tiempo de desionización: sin resinas (cuadrados negros), una semana (círculos rojos), dos semanas (triángulos verdes), cuatro semanas (triángulos azules) y cinco semanas (rombos magentas). Las líneas continuas son cálculos de ecuaciones integrales donde se ha supuesto el potencial de interacción de Denton con una carga real efectiva de $Z_{ef}=548$ y las concentraciones de sal son las que se indican en la tabla (5.1).

Tabla 5.1: *Parámetros utilizados en los ajustes teóricos de los factores de estructura de dispersiones de nanogeles con $n=1.4$ pp/ μm^3 en función del tiempo de desionización a 24.7°C , ver la fig.(5.5), $R_H=(117\pm 3)$ nm, la fracción de llenado es $\phi=0.00939$ y la carga real efectiva considerando el potencial Denton es $Z_{ef}=548\pm 10$.*

Semanas de desionización	Concentración de sal real (μM)
0	5.0 ± 1.0
1	3.0 ± 0.5
2	2.0 ± 0.5
4	0.1

De acuerdo a la tabla (5.1) se estimó la disminución de los iones en el medio, resultando evidente la función de las resinas en la muestra desde la primera semana.

Factor de estructura en función de la temperatura y la fuerza iónica

En un primer lugar se caracterizó la dependencia de la estructura con la temperatura para una muestra del sistema S_3 con $n=1.4$ pp/ μm^3 en condiciones desionizadas y parcialmente desionizadas (tras dos semanas de desionización). La concentración elegida de partículas fue seleccionada de tal manera que las muestras estuvieran en estado líquido, para que su estructura pudiera ser calculada mediante la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando un potencial Yukawa repulsivo y la relación de cierre HNC. La consideración en el potencial de interacción se hizo sabiendo que las interacciones del tipo electrostáticas predominan sobre las atractivas en el intervalo de concentraciones de sal utilizadas. En el sistema S_3 la masa de cada partícula es igual a $(3.3\pm 0.6)\times 10^{-16}\text{g}$ y la fracción que ocupa el polímero en el volumen total del nanogel es 4.48 % y 52.9 % a 24.7°C y 34.9°C respectivamente, lo cual concuerda con lo reportado por otros autores [15, 16]. Vale la pena recordar que el potencial Yukawa aquí utilizado es el mismo que se emplea para describir coloides duros cargados, pero en nuestro caso interpretamos la carga como una carga neta, Z^{Neta} . De esta manera, recordemos que el potencial de interacción queda como:

$$U_{Yukawa}(r) = \frac{e^2(k_B T)^{-1}}{4\pi\epsilon} \left(\frac{Z^{Neta}}{1 + \kappa R} \right)^2 \frac{e^{-\kappa(r-2R)}}{r} \text{ si } r \geq 2R, \quad (5.1)$$

En los ajustes teóricos de los factores de estructura, el tamaño de los nanogeles, la concentración de partículas, la fracción de llenado y la concentración de sal son parámetros

fijos, mientras que la carga neta efectiva (Z_{ef}^{Neta}) es el parámetro que queda libre.

Los $S(q)$ medidos para la muestra completamente desionizada con $n=1.4$ pp/ μm^3 a las temperaturas de 24.7°C (cuadrados negros), 29.6°C (círculos rojos), 31.1°C (triángulos verdes), 33.2°C (triángulos azules) y 34.9°C (rombos magentas) se muestran en la fig.(5.6 a). Las líneas continuas representan los valores calculados teóricamente que capturan mejor la posición y altura del máximo principal, q_{max} y $S(q_{max})$, respectivamente. Además, se consideró que la concentración de sal en la muestra completamente desionizada es igual a 0.1 μM . Lo que se puede notar en esta gráfica es que al aumentar la temperatura, la posición del máximo principal no cambia, pero su altura disminuye. El hecho de que q_{max} no dependa de la temperatura indica que tampoco lo hace la separación promedio entre partículas. Por otro lado, la disminución de la altura del pico principal podría deberse a una disminución de la fracción de llenado del sistema o a una disminución de la carga neta efectiva de las nanogeles. Este resultado ya ha sido reportado anteriormente [18] y en él los autores encuentran que la disminución del orden se debe a una disminución de la carga neta efectiva, debido a una mayor entrada de contraiones al nanogel al aumentar la temperatura.

Para comprobar si, en nuestro caso, el decremento en la altura del pico principal en función de la temperatura no se debe exclusivamente a la reducción en el tamaño de los nanogeles, se calculó la dependencia de $S(q_{max})$ con la fracción de llenado manteniendo fijo el valor de la carga neta efectiva $Z_{ef}^{Neta}=525$ para un sistema con el mismo número de partículas y concentración de sal. Los valores experimentales (símbolos huecos) y teóricos (línea negra punteada) de $S(q_{max})$ en función de la temperatura se presentan en la fig.(5.6 b). Como se puede observar, efectivamente, al reducir el tamaño de los microgeles, manteniendo la concentración en número de partículas y la carga constante, la altura del pico principal decrece (línea negra punteada), pero no lo suficiente para describir el comportamiento observado experimentalmente. Esto nos indica que la carga neta efectiva no es constante y debe considerarse como función de la temperatura para explicar la disminución del pico principal. El comportamiento de Z_{ef}^{Neta} en función de la temperatura se presenta en la fig.(5.6 c), donde se observa que conforme aumenta la temperatura, la carga neta efectiva disminuye. Ahora bien, la disminución de la carga neta efectiva con el tamaño del nanogel podría deberse a un efecto de la condensación de contraiones en torno a los microgeles cargados, tal y como ocurre para coloides duros cargados. Una de las teorías de renormalización más utilizadas es la

propuesta por Alexander [17]. Por este motivo, se calcularon las cargas renormalizadas usando esta teoría (ver las ec.(2.35) y ec.(2.36) del Capítulo 2) y suponiendo que la carga del nanogel no varía con la temperatura y es igual a 549 electrones. Los cálculos muestran que, efectivamente, la carga renormalizada, representada con una línea azul punteada en la fig.(5.6 c), disminuye al disminuir el tamaño del nanogel, pero el cambio no es suficiente para explicar el descenso observado experimentalmente. Este resultado nos indica que el cambio observado de la carga neta con la temperatura (tamaño del nanogel) se tiene que deber no sólo a un efecto de renormalización sino también a una mayor entrada de contraiones al nanogel cuando éste reduce su tamaño. Esta entrada extra de contraiones durante el colapso del microgel se debe traducir en una disminución de la carga neta. Para corroborar este escenario, se resolvió el modelo de celda de Poisson-Boltzmann, suponiendo que las partículas son permeables y se obtuvo la carga neta en función de la temperatura (tamaño del nanogel). La carga real del nanogel utilizada en los cálculos fue de 620 electrones. En efecto, la teoría de Poisson-Boltzmann (PB) confirma que la carga neta disminuye con el tamaño de la partícula debido a una entrada mayor de contraiones, véase línea roja continua en la fig.(5.6 c). Aquí vemos que la carga neta a bajas temperaturas es mayor (544 electrones) que a altas temperaturas (441 electrones). Para poder comparar estos valores de cargas netas obtenidas con Poisson-Boltzmann (PB) con las cargas netas efectivas estimadas a partir del análisis de los $S(q)$, los valores de PB fueron renormalizados con la teoría de Alexander y el resultado se muestra con una línea discontinua roja en la fig.(5.6 c). En este caso, el acuerdo entre teoría (línea roja discontinua) y experimento (símbolos huecos) mejora de manera notable, lo que confirma la disminución real de la carga neta del microgel al disminuir su tamaño. Otro posible escenario que podría explicar el descenso de la carga con la temperatura, es que al disminuir el tamaño del microgel, la concentración de contraiones aumenta en el interior del microgel, provocando la acidificación local y, por lo tanto, un probable efecto sobre el número de grupos desionizados del nanogel. Sin embargo, realizando los cálculos convenientes y tratándose el sulfato de un ácido fuerte, consideramos que este efecto lo podemos despreciar y atribuimos este descenso de la carga a un fenómeno puramente electrostático.

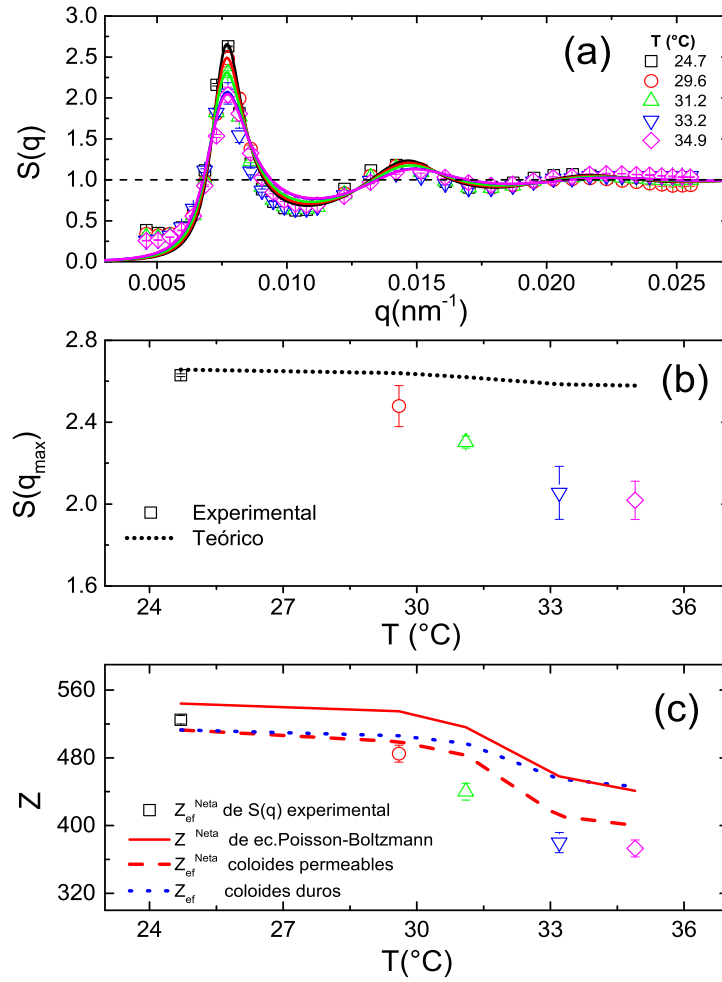


Figura 5.6: (a) $S(q)$ de una muestra del sistema S_3 completamente desionizada con $n=1.4 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ en función de la temperatura: 24.7°C (cuadrados negros), 29.6°C (círculos rojos), 31.1°C (triángulos verdes), 33.2°C (triángulos azules) y 34.9°C (rombos magentas). Las líneas continuas representan los cálculos teóricos de $S(q)$ considerando el potencial Yukawa, ver ec.(5.1) y la relación de cierre HNC. (b) $S(q_{\max})$, en función de la temperatura, la línea punteada representa la dependencia de $S(q_{\max})$ en función de la fracción de llenado predicha por la teoría considerando constante la carga neta efectiva, $Z_{\text{ef}}^{\text{Neta}}=525$. (c) Valores de la carga neta efectiva, obtenida a partir del ajuste de los $S(q)$ medidos en función de la temperatura. La línea azul punteada representa la carga renormalizada o efectiva considerando partículas duras con $Z_{\text{real}}=549$, la línea roja continua son las cargas netas calculadas con la ecuación de Poisson-Boltzmann, suponiendo una carga real $Z=620$, y la línea roja punteada es esta carga neta renormalizada o efectiva, ver ec.(2.35).

La disminución de la altura del pico principal al incrementar la temperatura también se analizó en una muestra parcialmente desionizada donde ésta había estado dos semanas en contacto con las resinas, por lo que se ha considerado en los cálculos teóricos una concentración de sal de $2 \mu\text{M}$. Los factores de estructura experimentales (símbolos huecos) y teóricos (líneas continuas) a 24.7°C (cuadrados negros), 29.6°C (círculos rojos), 31.1°C (triángulos verdes), 33.2°C (triángulos azules) y 34.9°C (rombos magentas) se muestran en la fig.(5.7 a). En este caso, para conocer la disminución de la altura del pico principal debido a la disminución de la fracción de llenado con la temperatura, se supuso una carga constante de $Z_{ef}^{Neta}=470$ y los resultados teóricos obtenidos se muestran en la fig.(5.7 b) como líneas punteadas. La altura del pico principal del factor de estructura experimental, $S(q_{max})$, se muestra con símbolos. En la fig.(5.7 c) aparecen los valores de las cargas netas efectivas utilizadas en los ajustes de los factores de estructura, las cargas renormalizadas o efectivas obtenidas con la teoría de Alexander aplicada a coloides duros cargados suponiendo una carga real $Z=508$ (línea punteada azul) y las cargas netas renormalizadas obtenidas tras resolver el modelo de celda de Poisson Boltzmann para partículas permeables en presencia de sal (ver Capítulo 2: “Marco Teórico”) (línea discontinua roja). En este caso, también podemos concluir que es necesario incluir la permeabilidad del microgel a los contraiones en el modelo, y que el descenso de la carga neta efectiva con la temperatura se debe a un efecto de renormalización y a la entrada de contraiones cuando el nanogel colapsa, lo cuales neutralizan parcialmente la carga real. Cabe notar que, experimentalmente, el descenso de la carga neta efectiva es más acusado que el predicho por la teoría, al igual que en el sistema totalmente desionizado.

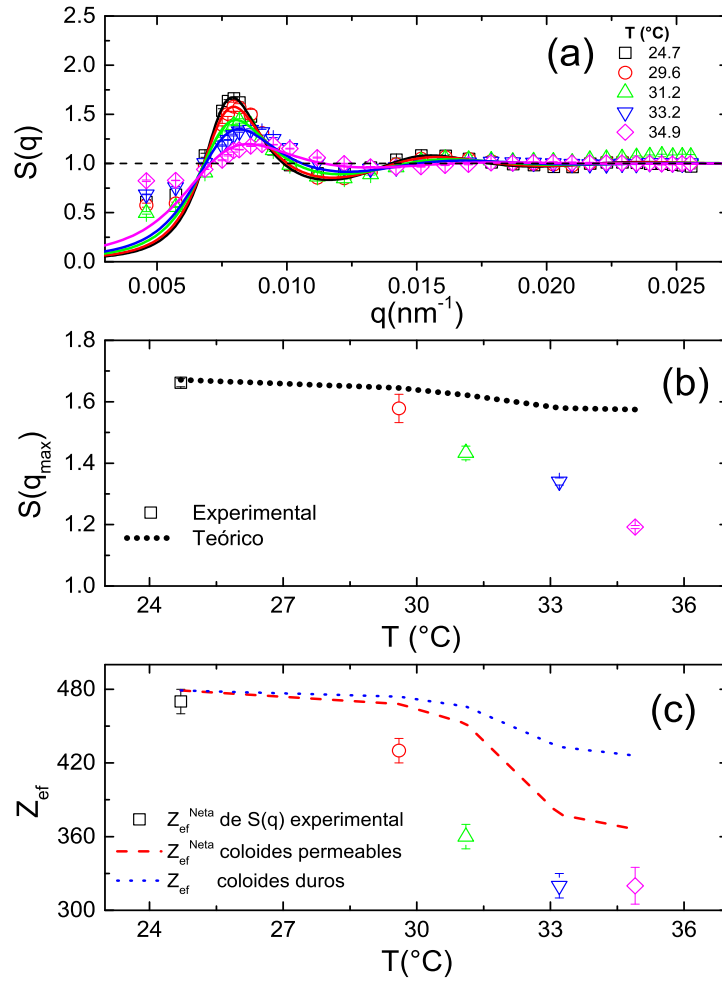


Figura 5.7: (a) $S(q)$ de una muestra del sistema S_3 parcialmente desionizada con $n=1.4$ pp/ μm^3 en función de la temperatura: 24.7°C (cuadrados negros), 29.6°C (círculos rojos), 31.1°C (triángulos verdes), 33.2°C (triángulos azules) y 34.9°C (rombos magentas). Las líneas continuas representan los cálculos teóricos de $S(q)$ considerando el potencial Yukawa, ver ec.(5.1) y la relación de cierre HNC. (b) $S(q_{max})$ en función de la temperatura. La línea punteada representa la dependencia de $S(q_{max})$ en función de la fracción de llenado obtenida experimentalmente (símbolos), y la obtenida con ecuaciones integrales, manteniendo la carga neta efectiva constante $Z_{ef}^{Neta}=470$. (c) Valores de la carga neta efectiva obtenida de los ajustes teóricos de $S(q)$ mostrados en (a) (símbolos). Los valores teóricos de la carga renormalizada o efectiva para coloides duros cargados y las cargas netas efectivas obtenidas resolviendo el modelo de celda de Poisson-Boltzmann para coloides permeables en presencia de sal se muestran como línea punteada azul y discontinua roja, respectivamente.

Hasta ahora hemos encontrado que, al aumentar la temperatura, la carga neta efectiva del microgel disminuye. Como se mencionó anteriormente, este comportamiento ya ha sido reportado en dispersiones de nanogeles de pNIPAM con una menor concentración de partículas y en condiciones cuasi-desionizadas [18]. Al igual que estos autores, encontramos que este comportamiento de la carga neta efectiva se debe a un incremento en la fracción de contraiones en el interior de los nanogeles cuando el tamaño de éstos disminuye al incrementar la temperatura. Nuestros resultados confirman estos resultados y nos muestran que esta entrada de contraiones no es exclusiva para sistemas totalmente desionizados, sino que también puede ocurrir a fuerzas iónicas mayores. Para esta concentración de iones, $2 \mu\text{M}$, el comportamiento encontrado es similar, aunque el grado de correlación entre las partículas se ve disminuido. Sin embargo, la disminución observada de la carga neta del microgel con la reducción del tamaño tanto experimentalmente como a partir de cálculos de Poisson-Boltzmann difieren de la carga neta calculada a partir de la expresión proporcionada por Denton, según la cuál la fracción de contraiones en el interior del microgel debe disminuir cuando colapsa la partícula. La explicación que ellos proponen es que al localizarse los contraiones en un volumen menor, la repulsión electrostática entre ellos induce que algunos de ellos sean expulsados del interior, provocando que la carga neta aumente [19, 20].

Para comprobar si el comportamiento de la carga neta con la temperatura es universal, realizamos otros estudios a una concentración mayor de partículas del sistema S_3 , $n=7.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ y a distintas concentraciones de sal: totalmente desionizado, parcialmente desionizado, agua, $1 \mu\text{M}$ NaCl y $10 \mu\text{M}$ NaCl. Para la muestra con agua sin sal (agua ultrapura) se consideró que la concentración de sal es igual a $3 \mu\text{M}$ porque es la fuerza iónica correspondiente a la disolución del CO_2 atmosférico en el agua, estimada a presión atmosférica, ver “[Ápndice A](#)”. En la [tabla \(5.2\)](#) se presentan las concentraciones de sal utilizadas en la preparación de las dispersiones de nanogeles de pNIPAM y la concentración real considerada en los ajustes teóricos de los factores de estructura medidos.

Tabla 5.2: Concentración de sal utilizada en la preparación de las dispersiones de nanogeles de pNIPAM (columna izquierda) en comparación con el valor real utilizado en los cálculos teóricos (columna derecha).

Muestra	Concentración de sal real (μM)
Completamente desionizado	0.1
Parcialmente desionizado	2.0 ± 0.5
Agua ultrapura	3.0 ± 0.5
$1 \mu\text{M}$	4.0 ± 0.5
$10 \mu\text{M}$	13.0 ± 0.5

Los $S(q)$ experimentales de dispersiones de nanogeles con $n=7.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ completamente desionizadas a las temperaturas de 24.7°C (cuadrados negros), 29.6°C (círculos rojos), 31.1°C (triángulos verdes), 33.2°C (triángulos azules) y 34.9°C (rombos magentas) se presentan en la fig.(5.8 a). Cuando la muestra se encuentra a bajas temperaturas 24.7°C , 29.6°C y 31.1°C , las dispersiones de nanogeles forman un cristal coloidal, en acuerdo con el criterio de Hansen-Verlet, el cuál establece que para sistemas repulsivos, la transición líquido-sólido ocurre cuando la altura del pico principal de $S(q)$ supera el valor de 2.85 [21, 22]. Adicionalmente, estas muestras revelan a simple vista iridiscencia, la cuál se ve reflejada en la aparición de picos de Bragg en su factor de estructura. Analizando las posiciones relativas de los picos se encontró que esta muestra forma una red cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Al incrementarse la temperatura, el sistema experimenta una transición de cristal a líquido. Microscópicamente, esta transición se ve reflejada en la disminución de la altura del pico principal ya que ésta pasa de tener un valor de 11 ± 1 a 31.1°C a 2.7 ± 0.1 a 33.2°C , como se puede observar en la fig.(5.8 b). El cambio en la estructura de las dispersiones es interesante porque la transición de fase ocurre en un intervalo pequeño de temperaturas ($\sim 2^\circ\text{C}$) pudiéndose atribuir a la termosensibilidad de los nanogeles de pNIPAM. Esta particularidad permite considerarlos como un sistema especial porque a diferencia de los coloides duros cargados, donde se accede a la fase cristalina incrementando la fracción de llenado o disminuyendo la concentración de iones en el medio, se puede transitar de líquido a cristal disminuyendo la temperatura de la muestra. Los factores de estructura medidos que se encontraron en fase líquida a 33.2°C y 34.9°C se compararon con los calculados teóricamente siguiendo el análisis de la sección anterior, presentándose con líneas continuas en la fig.(5.8 a) y

las cargas netas efectivas que se obtienen de estos análisis se presentan en la fig.(5.8 c).

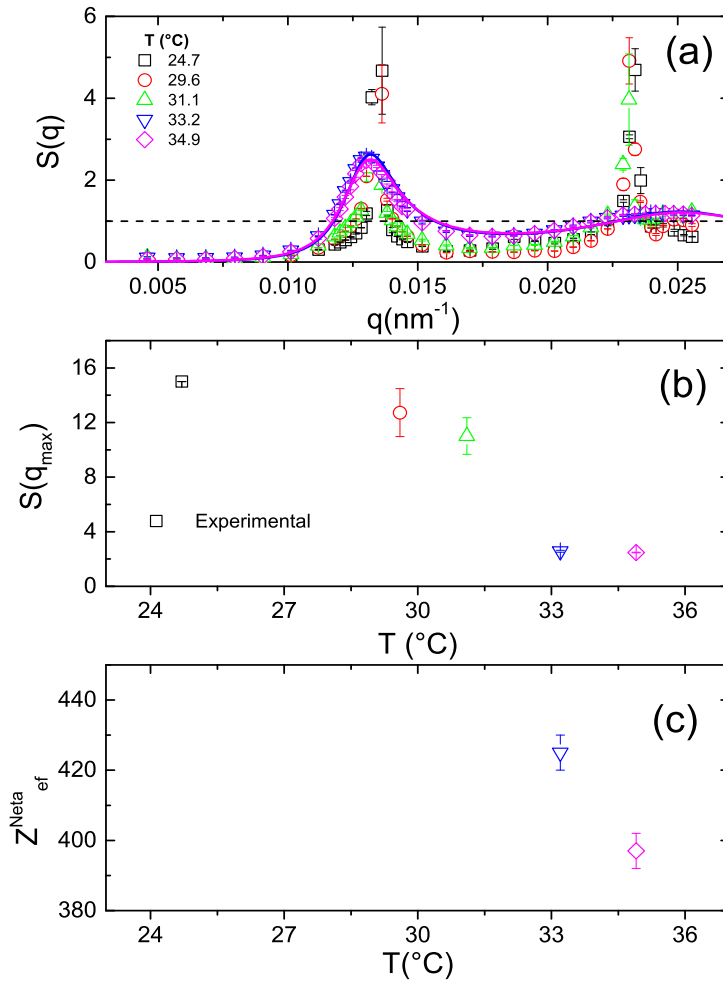


Figura 5.8: (a) Factor de estructura de una muestra del sistema S_3 completamente desionizada con $n=7.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ en función de la temperatura: 24.7°C (cuadrados negros), 29.6°C (círculos rojos), 31.1°C (triángulos verdes), 33.2°C (triángulos azules) y 34.9°C (rombos magentas). Las líneas continuas representan los $S(q)$ teóricos correspondientes a las muestras líquidas obtenidos tras resolver la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando el potencial Yukawa y la relación HNC. (b) Altura del pico principal, $S(q_{\text{max}})$, en función de la temperatura. (c) Carga neta efectiva obtenida a partir de los ajustes teóricos de (a) en función de la temperatura.

La dependencia de la estructura con la temperatura para el caso de la muestra parcialmente desionizada se muestra en la fig.(5.9 a) para las temperaturas de 24.7°C (cuadrados negros), 29.6°C (círculos rojos), 31.1°C (triángulos verdes), 33.2°C (triángulos azules) y 34.9°C (rombos magentas).

los azules) y 34.9°C (rombos magentas). Como se puede apreciar, aunque el factor de estructura medido a 24.7°C se encuentra muy cerca de la transición de fase líquido-cristal, todas las muestras, en este caso, están en un estado líquido. La altura del pico del pico principal, $S(q_{max})$ es menor a 2.85 para todas las temperaturas estudiadas, ver fig.(5.9 b). Aquí también, la altura del pico principal disminuye con la temperatura, aunque su posición q_{max} permanece constante. Los resultados experimentales se compararon con los teóricos en las temperaturas medidas, considerando que el tamaño, la concentración de partículas, la fracción de llenado y la concentración de sal son parámetros fijos, mientras que, la carga neta efectiva es un parámetro libre. Los resultados teóricos se presentan en líneas continuas en la fig.(5.9 a). Otra vez, se encontró una disminución del grado de correlación al aumentar la temperatura, consistente con el descenso de la altura del pico principal de $S(q)$ observado en la fig.(5.9 b) con símbolos. La línea punteada en esta figura son predicciones teóricas donde se ha considerado que la carga utilizada para ajustar el factor de estructura medido a 24.7°C, $Z=505$, se mantiene constante para el resto de temperaturas. Nuevamente podemos concluir que la carga neta efectiva debe ser función de la temperatura. Dejando este parámetro libre para ajustar los $S(q)$ experimentales, se obtiene que Z_{ef}^{Neta} disminuye al disminuir el tamaño del nanogel, ver fig.(5.9 c).

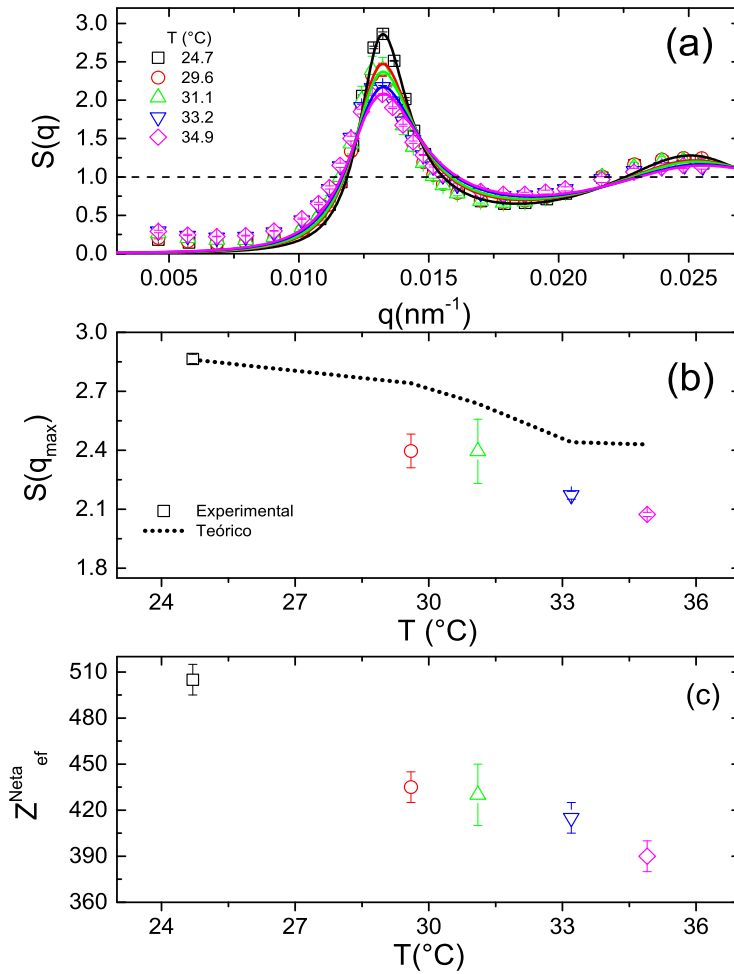


Figura 5.9: (a) Factor de estructura de una muestra del sistema S_3 parcialmente desionizada con $n=7.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ en función de la temperatura: 24.7°C (cuadrados negros), 29.6°C (círculos rojos), 31.1°C (triángulos verdes), 33.2°C (triángulos azules) y 34.9°C (rombos magentas). Las líneas continuas representan los valores teóricos de la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando el potencial Yukawa y la relación HNC. (b) $S(q_{\max})$ en función de la temperatura. La línea punteada representa la dependencia de $S(q_{\max})$ en función de la fracción de llenado considerando constante la carga neta efectiva, $Z_{\text{ef}}^{\text{Net}}=505$. (c) Carga neta efectiva calculada a partir de los ajustes teóricos mostrados en (a) en función de la temperatura.

Cabe mencionar que el barrido en temperaturas siempre se ha realizado hasta ahora en la misma muestra, la cuál estaba sellada y en contacto con resinas. Al finalizar la rampa de temperatura, siempre se comprobó que al regresar a 24.7°C , el sistema

recuperaba su estructura, siendo el proceso reversible. Esta reversibilidad se mantuvo para el caso de la muestra preparada con agua ultrapura y la preparada a $1 \mu\text{M}$ de NaCl, tal y como se puede apreciar en la fig.(5.10). Aquí aparece el factor de estructura medido en el estado inicial a 24.7°C (símbolos negros sólidos) en muestras preparadas con agua ultrapura y $1 \mu\text{M}$ de NaCl (cuadrados y círculos, respectivamente) y en el estado final (símbolos huecos), es decir, tras calentar la muestra por encima de su LCST y regresar a la misma temperatura de 24.7°C . El acuerdo entre ambas medidas nos indica que la estructura del sistema no sufre cambios tras el ciclo de temperatura.

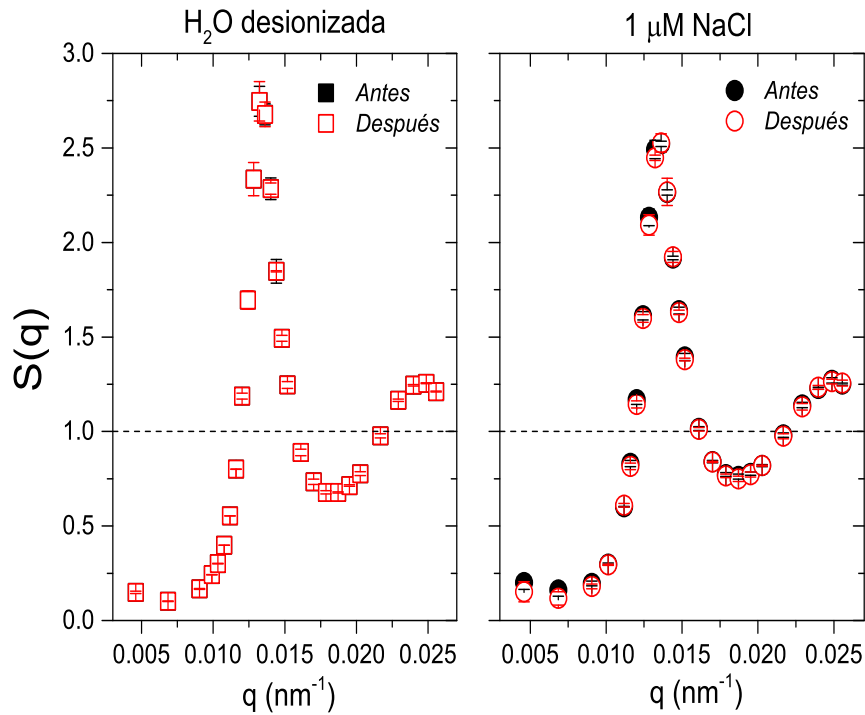


Figura 5.10: $S(q)$ de dispersiones de nanogel del sistema S_3 con $n=7.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ preparadas con agua desionizada (cuadrados) y con $1 \mu\text{M}$ de NaCl (círculos) medidos a 24.7°C antes (símbolos negros sólidos) y después (símbolos rojos huecos) de calentar la muestra por encima de la LCST.

Por el contrario, cuando la concentración salina en las dispersiones de nanogeles es igual a $10 \mu\text{M}$ de NaCl el proceso no es reversible, como se puede apreciar en la fig.(5.11) donde los $S(q)$ medidos antes (cuadrados negros sólidos) y después (cuadrados negros huecos) de calentar la muestra, no coinciden. El experimento se repitió una vez más preparándose una nueva muestra para ver si era reproducible y saber si la

histéresis observada era producto de una posible evolución de la muestra durante el tiempo transcurrido entre medición y medición o una histéresis real, inducida durante los procesos de colapso-hinchado del nanogel. Con este fin, se preparó una muestra idéntica y se midió a 24.7°C , notada en la figura como Inicio II, (círculos rojos sólidos) y 24 horas después (círculos rojos semihuecos) y no se observaron cambios, lo que nos hizo descartar cualquier evolución del sistema durante este período. Posteriormente, la muestra se calentó hasta una temperatura de 34.9°C y luego se dejó enfriar hasta 24.7°C , midiéndose nuevamente su estructura (círculos rojos huecos). El resultado es el mismo, no hay retorno al punto inicial, y la estructura final tras la rampa ascendente y descendente de temperatura es la misma que la de la primera muestra, corroborando la reproducibilidad de este fenómeno. Lo interesante de esta histéresis es que sólo se observa a partir de una cierta fuerza iónica, ya que para las muestras que poseen poca concentración de sal, el proceso es totalmente reversible. Que nosotros sepamos, este comportamiento es la primera vez que se ha observado, y desconocemos su posible causa. Esta irreversibilidad, se podría deber a una interacción química específica entre los iones y el polímero cuando éste colapsa, la cuál no es reversible y hace que, al regresar la muestra a la temperatura inicial, el nanogel interaccione con una carga neta efectiva menor, debido quizás a una adhesión permanente de contraiones a las cadenas de polímero situadas en el interior del nanogel. Por este motivo, las medidas realizadas con sistemas a esta concentración de sal se obtuvieron preparando un nuevo sistema para cada temperatura.

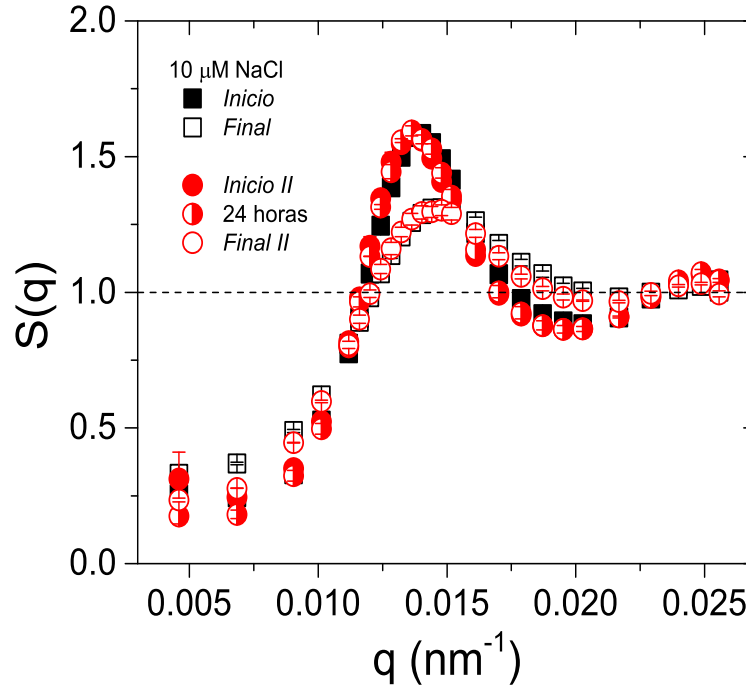


Figura 5.11: $S(q)$ de dispersiones de nanogel del sistema S_3 con $n=7.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ y $10 \text{ }\mu\text{M}$ de NaCl medidos a 24.7°C para dos muestras (cuadrados negros y círculos rojos, respectivamente) justo después de su preparación (símbolos sólidos). La primera muestra se calentó a 34.9°C y se volvió a medir su $S(q)$ tras enfriarla a 24.7°C (cuadrados negros huecos). La segunda muestra se midió 24 horas después sin variar la temperatura (círculos semihuecos rojos) y tras calentar hasta 34.9°C y regresar a 24.7°C (círculos huecos rojos).

De manera análoga, en las fig.(5.12 a), (5.13 a) y (5.14 a) se presentan los factores de estructura de dispersiones de nanogeles preparados en agua ultrapura, $1 \text{ }\mu\text{M}$ y $10 \text{ }\mu\text{M}$ de NaCl , respectivamente. Las líneas continuas son los $S(q)$ teóricos, donde se consideró que la concentración de sal de las dispersiones es la misma que en las dispersiones con $n=1.4 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, ver la tabla (5.2). Al igual que para la muestra parcialmente desionizada, todos estos sistemas se encuentran en estado líquido a todas las temperaturas analizadas, tal y como se puede apreciar en las fig.(5.12 b), (5.13 b) y (5.14 b), donde se ha representado $S(q_{max})$ en función de la temperatura. Además, el valor de $S(q_{max})$ disminuye a medida que aumenta la temperatura sin importar la concentración de sal en el medio y se descartó que la carga neta efectiva fuera un parámetro constante al

incrementar la temperatura, como se puede ver en las diferencias que hay entre los valores experimentales y teóricos de $S(q_{max})$ en las fig.(5.12 b), (5.13 b) y (5.14 b) donde las cargas netas efectivas utilizadas en los cálculos para los sistemas preparados con agua ultrapura, 1 μM y 10 μM de NaCl son 518, 465 y 395, respectivamente. No obstante, podríamos decir que para el caso del sistema que posee 10 μM de sal, considerar que la carga neta efectiva se mantiene constante con la temperatura no sería tan mala aproximación, lo que indica que el número de contraiones en el interior del nanogel permanece casi constante al variar el tamaño de éste, tal y como se obtiene con cálculos de Poisson-Boltzmann (PB). Las cargas netas obtenidas con PB se muestran en la fig.(5.14 c).

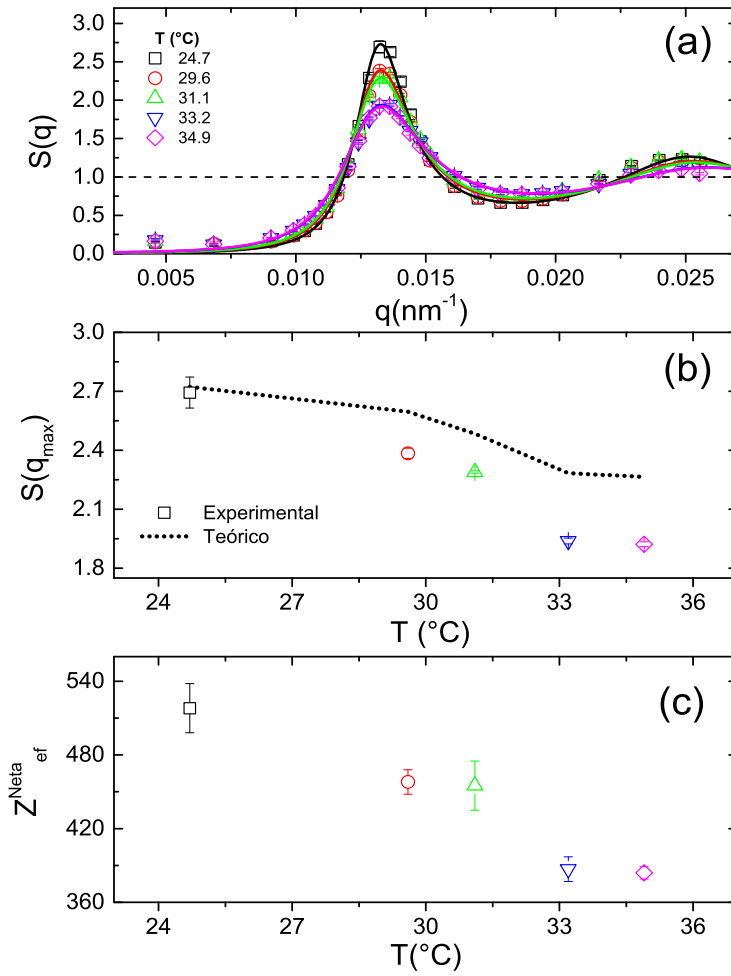


Figura 5.12: (a) Factor de estructura de una muestra del sistema S_3 con $n=7.0$ pp/ μm^3 preparada con agua ultrapura sin sal en función de la temperatura: 24.7°C (cuadrados negros), 29.6°C (círculos rojos), 31.1°C (triángulos verdes), 33.2°C (triángulos azules) y 34.9°C (rombos magentas). Las líneas continuas representan los $S(q)$ teóricos obtenidos tras resolver la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando el potencial Yukawa y la relación HNC. (b) Altura del pico principal, $S(q_{max})$, en función de la temperatura, la línea punteada representa la dependencia de $S(q_{max})$ en función de la fracción de llenado considerando constante la carga neta efectiva, $Z_{ef}^{Neta}=518$. (c) Carga neta efectiva, Z_{ef}^{Neta} calculada a partir de los ajustes teóricos de (a) en función de la temperatura.

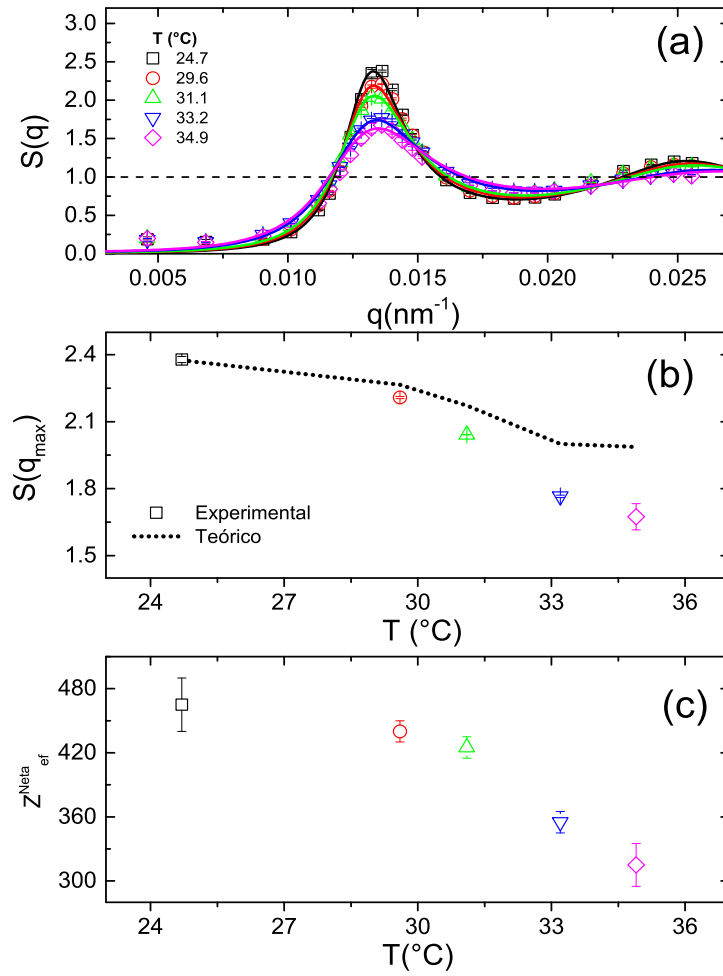


Figura 5.13: (a) Factor de estructura de una muestra del sistema S_3 con $n=7.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ y $1 \mu\text{M}$ de NaCl en función de la temperatura: 24.7°C (cuadrados negros), 29.6°C (círculos rojos), 31.1°C (triángulos verdes), 33.2°C (triángulos azules) y 34.9°C (rombos magentas). Las líneas continuas representan los valores teóricos de la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando el potencial Yukawa y la relación HNC. (b) Altura del pico principal, $S(q_{\text{max}})$, en función de la temperatura, la línea punteada representa la dependencia de $S(q_{\text{max}})$ en función de la fracción de llenado considerando constante la carga neta efectiva, $Z_{\text{ef}}^{\text{Neta}}=465$. (c) Carga neta efectiva, $Z_{\text{ef}}^{\text{Neta}}$ calculada de los ajustes teóricos de (a) en función de la temperatura.

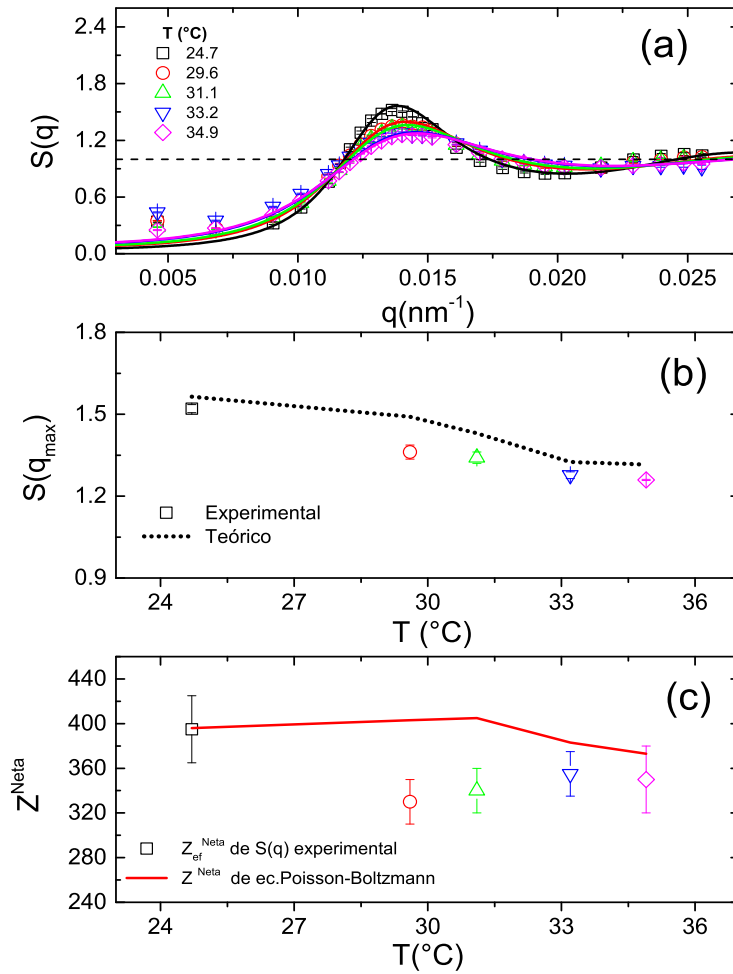


Figura 5.14: (a) Factor de estructura de una muestra del sistema S_3 con $n=7.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ y $10 \text{ }\mu\text{M}$ de NaCl en función de la temperatura: 24.7°C (cuadrados negros), 29.6°C (círculos rojos), 31.1°C (triángulos verdes), 33.2°C (triángulos azules) y 34.9°C (rombos magentas). Las líneas continuas representan los valores teóricos de la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando el potencial Yukawa y la relación HNC. (b) Altura del pico principal, $S(q_{\text{max}})$, en función de la temperatura, la línea punteada representa la dependencia de $S(q_{\text{max}})$ en función de la fracción de llenado considerando constante la carga neta efectiva, $Z_{\text{ef}}^{\text{Neta}}=395$. (c) Carga neta efectiva, $Z_{\text{ef}}^{\text{Neta}}$ calculada de los ajustes teóricos de (a) (símbolos huecos) y carga neta sin renormalizar obtenida con la ecuación de PB en función de la temperatura (línea roja continua).

El comportamiento de los factores de estructura de dispersiones de nanogeles con $n=7.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ en función de la concentración de iones y la temperatura se engloba en

la fig.(5.15) donde se presenta la altura del pico principal y la carga neta efectiva en función de la temperatura de muestras completamente desionizadas (cuadrados negros), parcialmente desionizadas (círculos rojos), agua ultrapura (triángulos verdes), 1 μM de NaCl (triángulos azules) y 10 μM de NaCl (rombos magentas). Los sistemas se nombran de acuerdo a la concentración de sal real de la tabla (5.2).

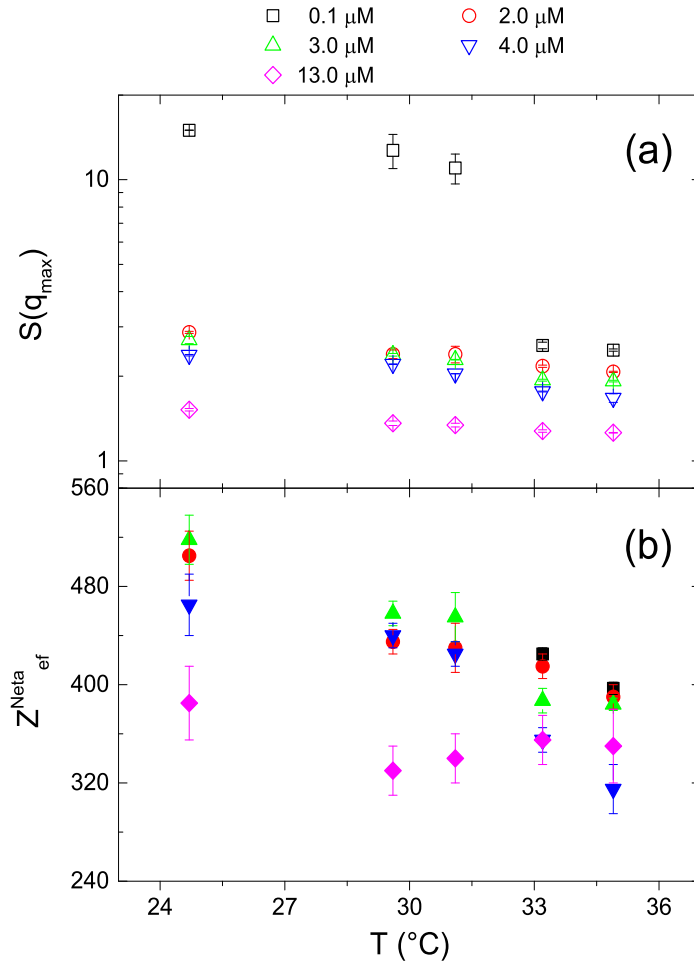


Figura 5.15: (a) $S(q_{\max})$ en función de la temperatura de muestras del sistema S_3 con $n=7.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ y a distintas concentraciones de sal: completamente desionizada (cuadrados negros), parcialmente desionizada (círculos rojos), agua sin sal (triángulos verdes), 1 μM de NaCl (triángulos azules) y 10 μM de NaCl (rombos magenta). (b) $Z_{\text{ef}}^{\text{Neta}}$ obtenidas de los ajustes teóricos de los factores de estructura en función de la temperatura.

En la fig.(5.15) podemos ver que, independientemente de la fuerza iónica del me-

dio, la altura del pico principal disminuye al aumentar la temperatura, fig.(5.15 a) y las cargas efectivas obtenidas a partir de los ajustes, fig.(5.15 b) también siguen el mismo comportamiento con la temperatura, aunque la disminución se vuelve menos acusada al aumentar la concentración de sal en el medio. Con el fin de analizar los valores de las cargas efectivas, no olvidemos que son cargas netas efectivas, se resolvió la ecuación de Poisson-Boltzmann utilizando el modelo celda esférica aplicado a partículas permeables y los valores obtenidos fueron renormalizados, véase ec.(2.28) y ec.(2.29), considerando las condiciones experimentales. Los resultados experimentales de las cargas netas efectivas obtenidas a partir de los ajustes de los $S(q)$ experimentales y los correspondientes cálculos teóricos se muestran en la fig.(5.16) con símbolos y líneas respectivamente. Los resultados para la muestra más diluida, $n=1.4 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, aparecen con símbolos huecos y los de la muestra más concentrada, $n=7.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, con símbolos sólidos. Aquí se ha optado por representar $Z_{ef}^{Neta} \lambda_B / R_H$, ya que este coeficiente adimensional nos permite comparar resultados de los distintos sistemas. Como se puede apreciar, el acuerdo entre teoría y experimento es bastante aceptable. Para todas las fuerzas iónicas, $Z_{ef}^{Neta} \lambda_B / R_H$ disminuye al aumentar la fracción de volumen. También podemos ver que, dado un sistema con una cierta concentración de partículas y fijada la fracción de llenado (o equivalentemente, la temperatura), este parámetro adimensional disminuye al aumentar la concentración de sal.

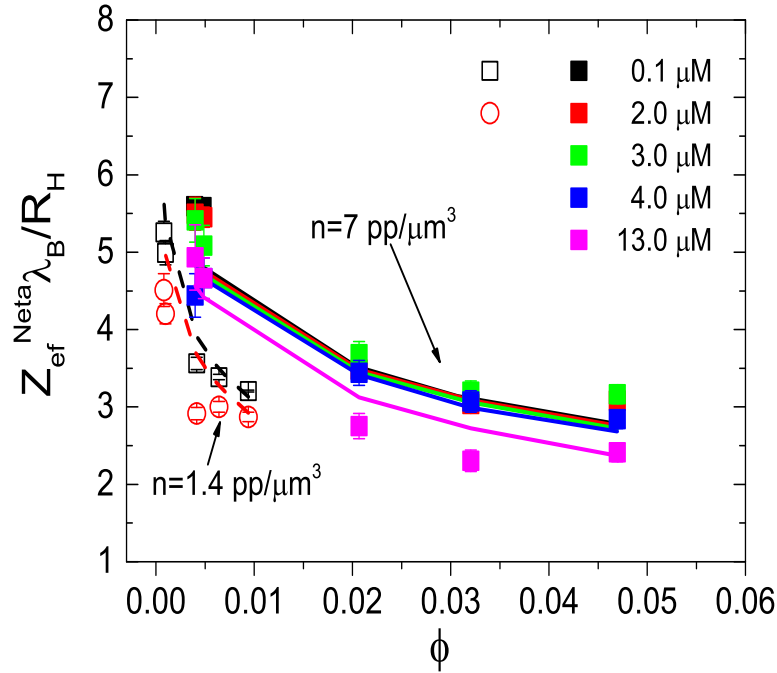


Figura 5.16: Cargas netas efectivas adimensionales $Z_{ef}^{Neta} \lambda_B / R$ obtenidas a partir de los ajustes de los $S(q)$ experimentales de dispersiones del sistema S_3 con $n=1.4 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (símbolos huecos) y con $n=7.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (símbolos sólidos) con distintas concentraciones de sal: completamente desionizada (cuadrados negros), parcialmente desionizada (círculos rojos), agua ultrapura (triángulos verdes), $1 \mu\text{M}$ de NaCl (triángulos azules) y $10 \mu\text{M}$ de NaCl (rombos magenta). Valores de $Z_{ef}^{Neta} \lambda_B / R_H$ calculados resolviendo el modelo, ver de la ec.(2.28) a la ec.(2.36), y renormalizados (líneas), ver las ec.(2.35) y ec.(2.36), en función de la fracción de llenado.

El comportamiento de las cargas netas efectivas obtenidas a partir de los ajustes de los $S(q)$ experimentales de las dispersiones con $n=1.4 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (símbolos huecos) y $n=7.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (símbolos completos) en función del radio hidrodinámico de los nanogeles se muestran en la fig.(5.17 a) y fig.(5.17 b) respectivamente. Como se aprecia, la carga neta efectiva aumenta al incrementar el tamaño de las partículas. Este comportamiento, como se demostró anteriormente, también nos indica que el número de contraiones en el interior de los nanogeles en el estado hinchado es menor que en el estado colapsado.

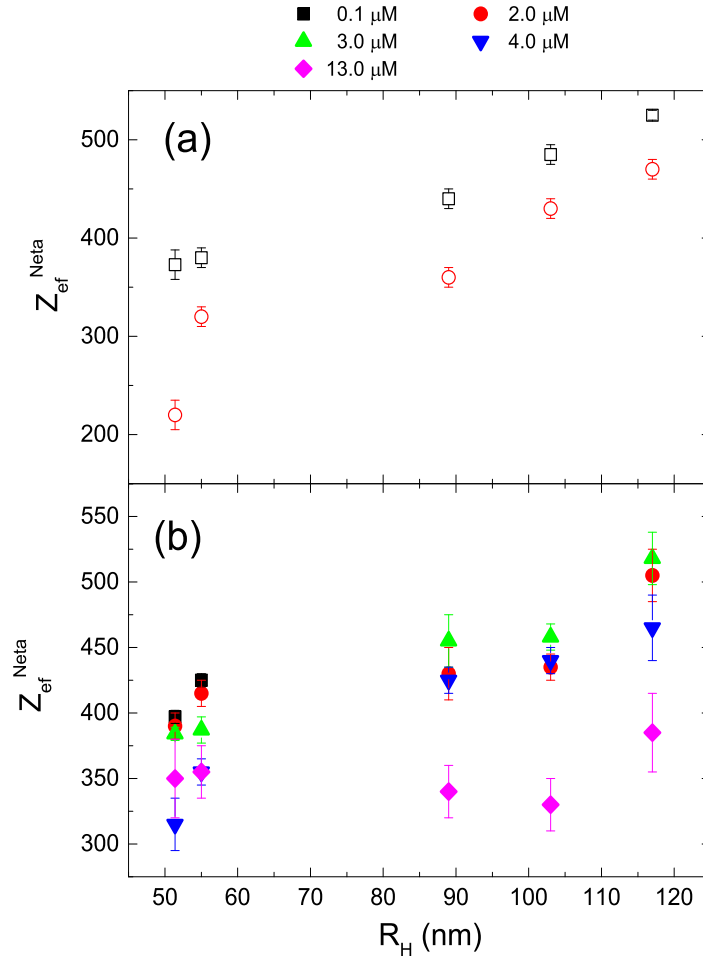


Figura 5.17: (a) Carga neta efectiva, Z_{ef}^{Neta} en función del radio hidrodinámico, R_H de dispersiones de nanogeles del sistema S_3 con $n=1.4$ pp/ μm^3 con distintas concentraciones de sal: completamente desionizada (cuadrados negros abiertos) y parcialmente desionizada (círculos rojos abiertos). (b) Z_{ef}^{Neta} en función del radio hidrodinámico, R_H de dispersiones de nanogeles con $n=7.0$ pp/ μm^3 con las concentraciones de sal de: completamente desionizada (cuadrados negros) y parcialmente desionizada (círculos rojos), agua sin sal (triángulos verdes), 1 μM de NaCl (triángulos azules) y 10 μM de NaCl (rombos magenta).

En resumen, en este capítulo se ha presentado una caracterización de las propiedades individuales y de los factores de estructura en función de la fuerza iónica y la temperatura de dispersiones de nanogeles poco cargados. Hemos podido comprobar que, en el intervalo de concentraciones de sal estudiado, ni el tamaño, ni la forma, ni la

temperatura crítica de transición de las partículas se ven modificados por la presencia de iones en el medio.

A partir del estudio de la evolución temporal de la estructura durante el proceso de desionización de muestras con $n=1.4 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, en contacto con resinas intercambiadoras de iones, se determinó que el tiempo adecuado de desionización es de cuatro semanas. Se estudió la estructura de dispersiones de nanogel con una concentración de $n=1.4 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ y $7.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ en función de la concentración de sal y la temperatura. Los factores de estructura experimentales fueron comparados con los calculados teóricamente a través de la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando como potencial de interacción el de tipo Yukawa utilizado normalmente para coloides duros cargados. En nuestro caso, interpretamos la carga de la partícula empleada en este potencial como una carga neta efectiva, para poder tener en cuenta la permeabilidad del nanogel a los iones. La relación de cierre empleada en los cálculos es la HNC. Para realizar estos ajustes se consideró que el tamaño, la fracción de llenado y la concentración de sal son parámetros conocidos; mientras que, la carga neta efectiva es el parámetro libre. La medida de la estructura de las dispersiones muestra que la altura del pico principal de $S(q)$ disminuye al aumentar la temperatura. Esta disminución no puede ser justificada por la disminución de la fracción de llenado que sufre la dispersión al disminuir el tamaño de las partículas y es necesario considerar que la carga neta efectiva del nanogel disminuye al aumentar la temperatura. Los valores de las cargas netas efectivas obtenidas a partir de los ajustes de los $S(q)$ experimentales pueden ser convenientemente descritos por el modelo de celda de Poisson-Boltzmann particularizado a partículas permeables a los iones. Los cálculos confirman que el descenso observado en la carga neta efectiva al aumentar la temperatura se debe tanto a efectos de renormalización, debidos al cambio de tamaño del nanogel, como a una mayor entrada de contraiones a éste durante su colapso. Sin embargo, para la concentración salina más alta de $10 \mu\text{M}$, observamos que la carga neta no varía considerablemente con el tamaño de la partícula.

Referencias

- [1] E. Daly y B. R. Saunders, Phys. Chem. Chem. Phys. **2** (2000) 3187.
- [2] M. Rasmusson, A. Routh y B. Vicent, Langmuir **20** (2004) 3536.
- [3] I. Adroher-Benítez, S. Ahualli *et.al.*, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. **54** (2016) 2038.
- [4] D. Dhara y P. Chatterji, R. J. Macromol. Sci. **C40(1)** (2000) 51.
- [5] Y. Zhang, S. Furyk *et.al.*, J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 14505.
- [6] H. Du, R. Wickramasinghe y X. Qian, J. Phys. Chem. B **114** (2010) 16594.
- [7] I. Bischofberger y V. Trappe, Scientific Reports **5** (2015) 15520.
- [8] M. J. Snowden y B. Vincent, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **0** (1992) 1103.
- [9] H. Kawaguchi, Polym. Int. **63** (2014) 925.
- [10] J. Clara-Rahola, A. Fernandez-Nieves *et.al.*, J. Chem. Phys. **136** (2012) 214903.
- [11] Wolfgang Schärtl, Capítulo 5: Selected examples of Light Scattering experiments, en Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions, Springer Laboratory Manuals in Polymer Science (2007) pp.119.
- [12] I. Varga, T. Gilányi *et.al.*, J. Phys. Chem. B **105** (2001) 9071.
- [13] A. Fernandez-Nieves, F. J. de las Nieves y A. Fernández-Barbero, J. Chem. Phys. **120** (2004) 374.
- [14] T. Colla, C.N. Likos y Y. Levin, J. Chem. Phys. **141** (2014) 234902.
- [15] T. Still, K. Chen *et. al.*, J. Colloid Interface Sci. **405** (2013) 96.

-
- [16] J. Mrkic y B. R. Saunders, J. Colloid Interface Sci. **222** (2000) 75.
 - [17] S. Alexander, P. M. Chaikin *et.al.*, J. Chem. Phys. **80** (1984) 5776 .
 - [18] M. Braibanti, C. Haro-Pérez *et. al.*, Phys. Rev. E **94** (2016) 032601.
 - [19] A. R. Denton, Physical Review E **67** (2003) 011804.
 - [20] I. Adroher-Benítez, S. Ahualli *et.al.*, Macromolecules **48** (2015) 4645.
 - [21] J. P. Hansen y L. Verlet, Phys. Rev. **184** (1969) 151.
 - [22] D. Reyes-Contreras, M. Mayorga-Rojas *et.al.*, Superficies y Vacío **26** (2013) 79.

Capítulo 6

Propiedades estructurales de dispersiones de nanogeles muy cargados

Con el fin de extender el estudio de las propiedades estructurales a dispersiones de nanogeles con mayores concentraciones de sal, se estudiaron los nanogeles del sistema S_2 , los cuales poseen mayor carga electrostática, para que éstos pudieran seguir siendo estables a concentraciones de sal mayores a las estudiadas hasta ahora. Para estos sistemas, se midieron los factores de estructura de dispersiones totalmente desionizadas y sin desionizar a distintas temperaturas y en función de la concentración de partículas. Las dispersiones que se encuentran en fase cristalina fueron caracterizadas estudiando las posiciones de los picos de Bragg presentes en su factor de estructura; mientras que, las dispersiones que poseen estructura de líquido, se analizaron por medio de la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando el potencial aplicado a coloides duros cargados, ver ec.(5.1) y la relación de cierre HNC. Antes de analizar los factores de estructura, se realizó la caracterización del tamaño de las partículas en función de la concentración de sal y la temperatura.

6.1. Caracterización del tamaño de las partículas en función de la concentración de sal y la temperatura

El sistema que se utiliza para estudiar las propiedades estructurales de los nanogeles muy cargados electrostáticamente es el S_2 , para más detalles de la síntesis ver el Capítulo 3: “Materiales y métodos experimentales”. La sal utilizada para estudiar los factores de estructura de este sistema fue tiocianato de sodio (NaSCN) en lugar de cloruro de sodio (NaCl), porque NaSCN no modifica la temperatura crítica de transición de los nanogeles [1, 2] ni su tamaño, ya que el ion SCN^- es un anión caotrópico, es decir, interacciona débilmente con las moléculas de agua. De esta manera, garantizamos que las dimensiones de los nanogeles no se vean afectadas por la presencia de iones en el medio, ya que en esta ocasión las concentraciones de sal analizadas son mayores.

Para comprobar que, ciertamente, el tamaño de nuestros nanogeles no depende de la concentración de NaSCN en el intervalo de concentraciones analizadas en este trabajo, se midió el radio hidrodinámico en función de la temperatura a distintas concentraciones de NaSCN. Los resultados se presentan en la fig.(6.1) a las concentraciones de: sin sal o H_2O (cuadrados negros), 10 μM (círculos rojos), 25 μM (triángulos verdes) y 50 μM de NaSCN (triángulos azules). Como se puede observar, no hay diferencias significativas entre los radios hidrodinámicos medidos en el intervalo de concentraciones de sal utilizadas. Así, garantizamos que en nuestro estudio sólo estamos afectando la organización espacial de los nanogeles al añadir iones al medio.

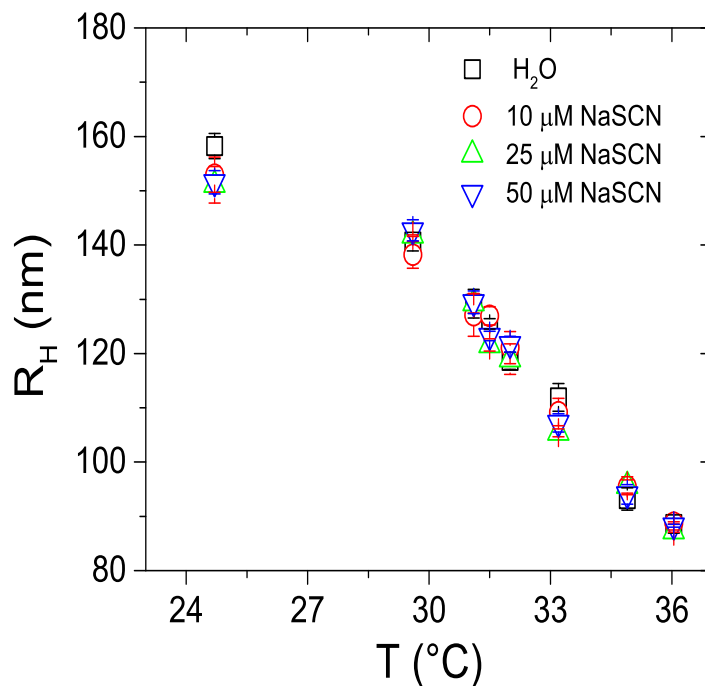


Figura 6.1: Radio hidrodinámico de dispersiones diluidas de nanogeles de S_2 con agua sin sal o H_2O (cuadrados negros), $10\ \mu M$ (círculos rojos), $25\ \mu M$ (triángulos verdes) y $50\ \mu M$ de NaSCN (triángulos azules) en función de la temperatura.

6.2. Factores de estructura de sistemas completamente desionizados

Primero se determinó el efecto de las resinas intercambiadoras de iones en las dispersiones. Para ello se preparó una muestra con una concentración muy baja de partículas y con agua ultrapura, tal que tuviera estructura de un líquido y se midió el factor de estructura a la temperatura de $24.7^\circ C$. Posteriormente, se agregaron 0.3 g de resinas Amberlite IRN-150 (Fluka) a la dispersión y se mantuvo en agitación continua durante 24 horas y nuevamente se midió el $S(q)$ a la misma temperatura. Los factores de estructura de las dispersiones *sin resinas* (cuadrados negros) y *con resinas* (círculos rojos) se presentan en la fig.(6.2). Como se puede observar, la dispersión sin resinas posee estructura de un líquido cuya altura del pico principal es igual a 1.9 ± 0.1 , pero al estar en contacto con resinas durante 24 horas aumenta hasta formar una estructura

cristalina, cuya altura del pico principal es igual a 6.7 ± 0.3 , valor que es superior al criterio de Hansen-Verlet, que establece la transición líquido-sólido cuando la altura es superior a 2.85 [3]. Se analizó la posición y razón entre los picos principales y se encontró que la muestra cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Este resultado coincide con resultados experimentales donde analizan el efecto de las resinas en nanogeles cargados y observan la aparición de estructuras BCC y FCC [4].

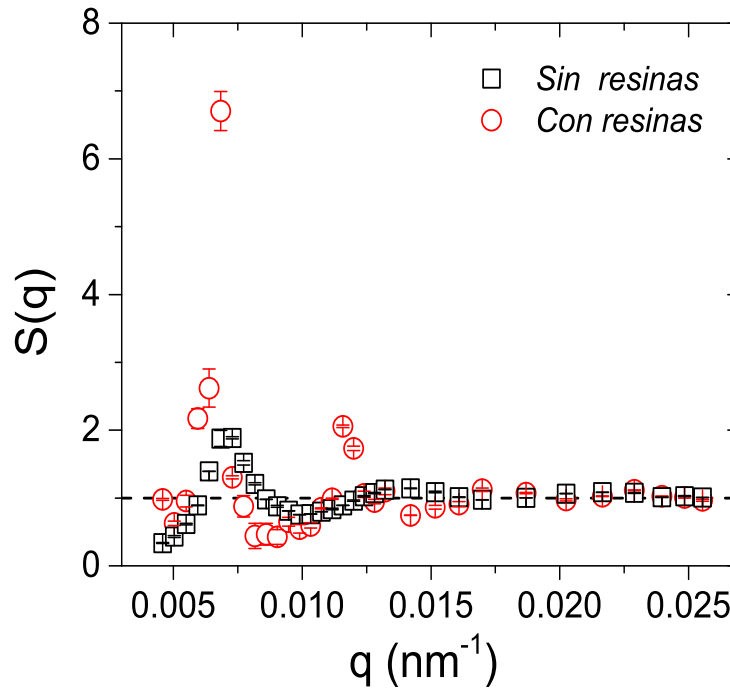


Figura 6.2: $S(q)$ de una dispersión de nanogeles del sistema S_2 en agua ultrapura con $n=1 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$: sin resinas (cuadrados negros) y después de estar en contacto con resinas durante 24 horas (círculos rojos) a 24.7°C .

A continuación, se prepararon dispersiones de nanogeles con distintos factores de dilución respecto a la muestra madre de partículas. A cada muestra se le agregó 0.3 g de resinas Amberlite IRN-150. Para asegurarnos de que la concentración de sal fuera la más baja posible en las muestras, éstas se mantuvieron en contacto con las resinas durante cuatro semanas en constante agitación. Las dispersiones se colocaron 24 horas antes en un baño térmico para garantizar que estaban en equilibrio térmico y durante el proceso de medición se rotaron a una frecuencia de 2000 kHz con el fin de optimizar el promedio de la intensidad dispersada y obtener un promedio sobre la colectividad,

tal y como lo sugieren otros trabajos experimentales [5, 6].

Los factores de estructura de las dispersiones de nanogeles en condiciones completamente desionizadas con los factores de dilución: 21 veces (cuadrados negros), 16 veces (círculos rojos), 14 veces (triángulos verdes), 7 veces (triángulos azules), 4 veces (rombos magentas), 3 veces (triángulos verde olivo), 2 veces (hexágonos morados), 1.4 veces (estrellas grises) y sin diluir (pentágonos naranjas) medidos a las temperaturas de 24.7°C, 31.1°C y 36.0°C se presentan en la fig.(6.3 a), fig.(6.3 b) y fig.(6.3 c), respectivamente. En estas gráficas podemos ver que la posición del pico principal se desplaza hacia la derecha conforme aumenta la concentración de partículas, ya que la distancia entre partículas disminuye. En cuanto a la altura del pico principal, ésta disminuye al incrementar la temperatura, lo cual nos indica que el grado de correlación decrece al reducirse el tamaño de los nanogeles.

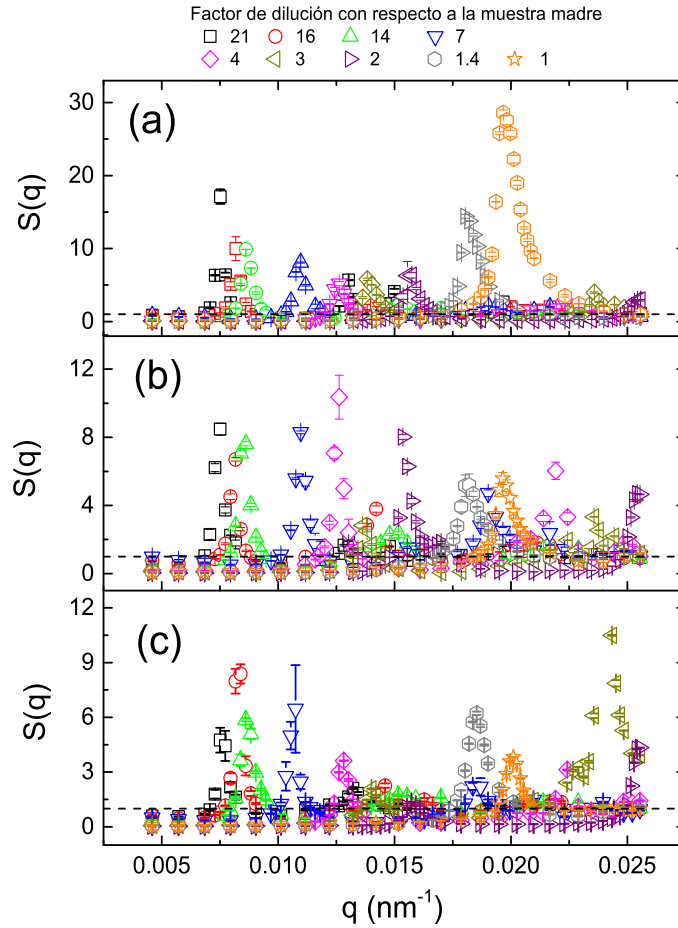


Figura 6.3: $S(q)$ de dispersiones de nanogeles del sistema S_2 en condiciones completamente desionizadas con los siguientes factores de dilución: 21 veces (cuadrados negros), 16 veces (círculos rojos), 14 veces (triángulos verdes), 7 veces (triángulos azules), 4 veces (rombos magentas), 3 veces (triángulos verde olivo), 2 veces (hexágonos morados), 1.4 veces (estrellas grises) y sin diluir (pentágonos naranjas) medidos a las temperaturas de (a) 24.7°C , (b) 31.1°C y (c) 36.0°C .

Posteriormente, se determinó el tipo de red en la que cristalizaron las dispersiones. Una vez conocida el tipo de red, se pudo determinar la concentración en número de partículas de las dispersiones y, utilizando el factor de dilución de cada muestra, conocer la concentración de la disolución madre. En la Tabla (6.1) se presentan los factores de dilución (f_{dil}), el ángulo donde aparece el primer pico de $S(q)$ (θ_{max}), los vectores de dispersión correspondientes a los picos de Bragg (q_1, q_2, \dots), el tipo de red de acuerdo a

la razón de los picos principales y el número real de partículas (n_{exp}). Éste fue calculado de acuerdo al tipo de red que presentaban las muestras a 24.7°C, según la siguiente relación [7]:

$$n_{exp} = \begin{cases} \left(\frac{2^3 \sqrt{2} n_F}{\sqrt{2} \lambda} \right)^3 \sin^3 \left(\frac{\theta_{max}}{2} \right) & \text{red BCC} \\ \left(\frac{2^3 \sqrt{4} n_F}{\sqrt{3} \lambda} \right)^3 \sin^3 \left(\frac{\theta_{max}}{2} \right) & \text{red FCC} \end{cases}, \quad (6.1)$$

donde n_F es el índice de refracción del solvente. En el caso de las dispersiones de nanogeles que presentaban una coexistencia entre las redes tipo BCC y FCC, la concentración de partículas se calculó como el promedio de ambas.

Tabla 6.1: Factor de dilución (f_{dil}), ángulo correspondiente al primer máximo (θ_{max}), posición del primer, segundo, tercer y cuarto máximo, tipo de red y número experimental de partículas (n_{exp}) considerando la ec.(6.1) en los factores de estructura completamente desionizados cuando la temperatura es 24.7°C.

f_{dil}	θ_{max} (°)	q_1 (nm ⁻¹)	q_2 (nm ⁻¹)	q_3 (nm ⁻¹)	q_4 (nm ⁻¹)	Tipo de red	n_{exp} (pp/μm ³)
21.0	33	0.00752	0.01303	0.01499	0.01966	BCC	1.21
16.0	36	0.00818	0.01422	0.01629	0.01997	BCC	1.55
14.0	38	0.00861	0.01518	0.01701	0.02292	BCC	1.82
7.0	49	0.01097	0.01592	0.01903	0.02168	BCC	3.76
4.0	57	0.01263	0.02027	0.02232	0.02487	coexistencia BCC/FCC	5.99
3.0	64	0.01383	0.02168	0.02358	0.02445	coexistencia BCC/FCC	7.86
2.0	73	0.01574	0.02544			FCC	12.10
1.4	87	0.01805				FCC	18.75
1.0	96	0.01966				FCC	23.59

Como se puede notar, el número de picos de Bragg disminuye conforme aumenta la concentración de partículas, ya que se llega al límite de rango angular del instrumento de medición. La concentración de partículas de la muestra madre se calculó a través del promedio del producto del factor de dilución por el número de partículas experimentales en cada muestra, siendo igual a (23.2±1.0) pp/μm³. Posteriormente, se analizó la relación entre las posiciones del pico principal, q_{max} y la concentración de partículas, n de las dispersiones tomando en cuenta la concentración de la muestra madre (n_{stock}) y el factor de dilución. En la fig.(6.4), se observa una dependencia lineal entre q_{max} (medido a 24.7°C) y $n^{1/3}$, cuyo ajuste lineal está representado con una línea discontinua en la misma figura. Esta dependencia es típica de sistemas repulsivos donde el alcance del potencial es superior a la distancia promedio de separación entre partículas e indica

que el espacio es uniformemente ocupado por las partículas, las cuáles se disponen de tal manera que maximizan las distancias entre ellas. En estudios de simulación se ha reportado que esta dependencia deja de cumplirse a altas concentraciones de partículas, donde los microgeles se superponen [8, 9].

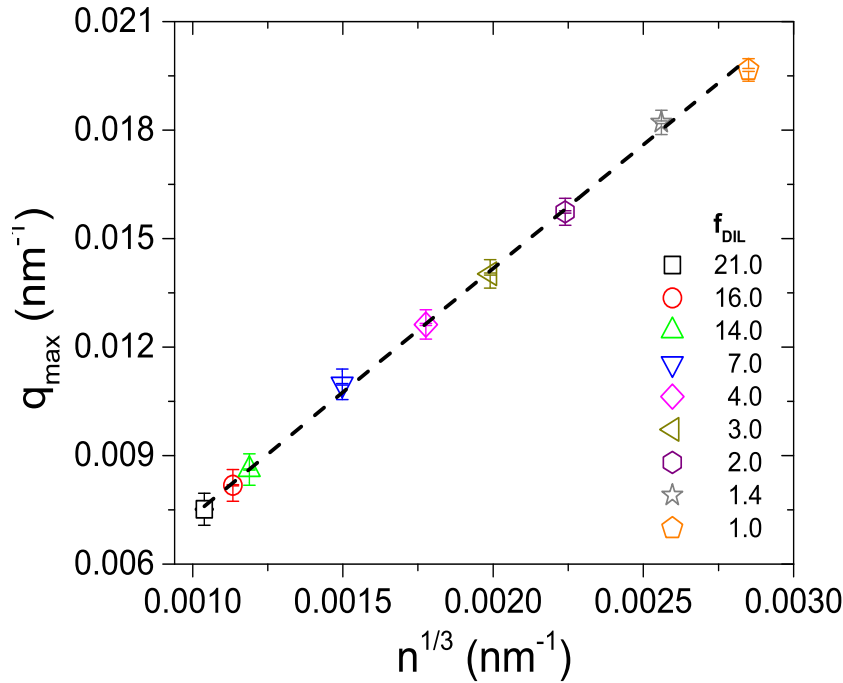


Figura 6.4: q_{\max} en función de la raíz cúbica de la concentración de partículas $n^{1/3}$ de las dispersiones completamente desionizadas con distintos factores de dilución: 21 veces (cuadrados negros), 16 veces (círculos rojos), 14 veces (triángulos verdes), 7 veces (triángulos azules), 4 veces (rombos magentas), 3 veces (triángulos verde olivo), 2 veces (hexágonos morados), 1.4 veces (estrellas grises) y sin diluir (pentágonos naranjas) medidos a 24.7°C . La línea negra punteada representa un ajuste lineal.

Finalmente, se presenta el diagrama de fase de las dispersiones de nanogeles completamente desionizadas en función del número de partículas y la temperatura en la fig.(6.5). A bajas concentraciones, las dispersiones se encuentran en fase cristalina tipo red cúbica centrada en el cuerpo, BCC (círculos rojos). Al aumentar la concentración de partículas, los sistemas presentan una coexistencia entre la red BCC y la FCC, los cuales están notados como BCC/FCC (triángulos bicolor rojo/verde) y posteriormente, aparecen cristales tipo FCC (triángulos verdes). En las concentraciones donde sólo se

tiene acceso experimental al pico principal se consideró que mantienen el tipo de red cristalina FCC. Este diagrama de fase es compatible con lo reportado para coloides duros cargados [10]. Sin embargo, difiere a lo propuesto teóricamente para nanogeles iónicos donde, por medio de simulaciones numéricas, a bajas concentraciones las dispersiones de nanogeles se encuentran en la fase cristalina tipo FCC y conforme aumenta la concentración de partículas, se forman cristales tipo BCC [8].

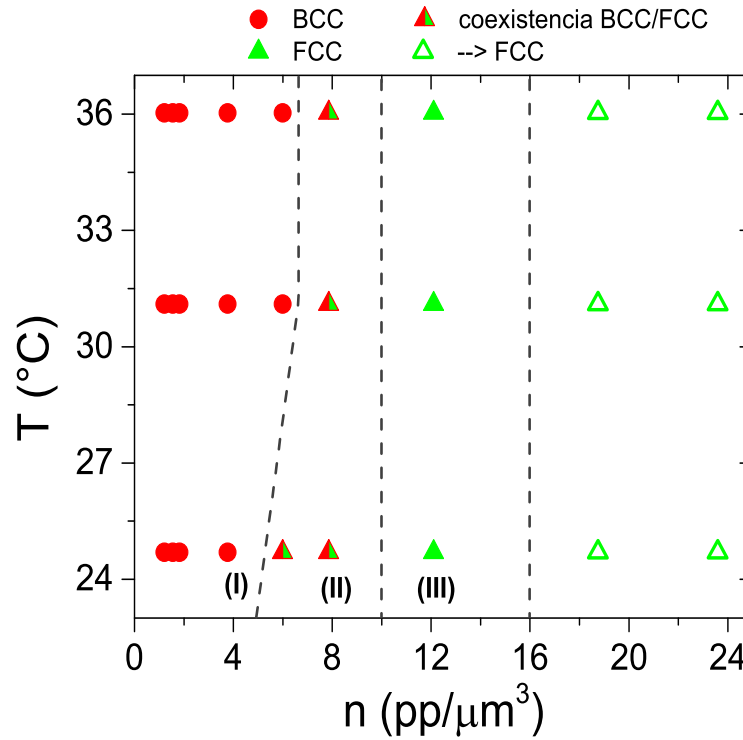


Figura 6.5: Diagrama de fases en función de la concentración de partículas y la temperatura de sistemas completamente desionizados. En él se observan sistemas en estado cristalino tipo BCC (círculos rojos), coexistencia entre BCC y FCC (triángulos bicolor rojo/verde) y red FCC (triángulos verdes). Las líneas grises punteadas delimitan las distintas regiones encontradas.

Para ilustrar el diagrama de fases de manera visual se muestran en la fig.(6.6 a) fotografías de sistemas ubicados en las 3 regiones: una muestra con baja concentración de partículas que se encuentra en fase cristalina formando una red tipo BCC (I), una muestra con coexistencia BCC/FCC y una muestra con alta concentración de partículas que forma una red tipo FCC (III). Las esferas color ámbar que aparecen en la parte

inferior de la celda son las resinas intercambiadoras de iones. Los factores de estructura correspondientes a estas muestras aparecen en la fig.(6.6 b) y sus concentraciones de partículas son: $n=3.76 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (triángulos azules), $7.86 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (triángulos verdes olivo) y $12.10 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (hexágonos morados). Los sistemas están completamente desionizados y las medidas se han realizado a 24.7°C . La iridiscencia que presentan estas muestras se debe a las difracciones de Bragg [12], pero eventualmente puede desaparecer al aumentar la temperatura, ya que, en algunas ocasiones, se observa una transición de cristal-líquido. Este proceso de fundido de los cristales de los nanogeles de pNIPAM es interesante porque se puede acceder a la fase líquida solamente incrementando ligeramente la temperatura [13]. La dependencia de la opalescencia con la temperatura ha hecho que los nanogeles de pNIPAM se consideren en la fabricación de materiales fotónicos [14, 15]. Los nanogeles poseen ventajas por encima de los coloides duros cargados por ser flexibles y contener hasta un 97 % de agua [16], donde la flexibilidad mantiene una estrecha relación con la densidad polimérica [17, 18]. En nuestro caso, los nanogeles que aquí se caracterizan poseen una masa por partícula de $(15\pm1)\times 10^{-16}\text{g}$. En el estado hinchado, a bajas temperaturas, la porción de agua que hay en su interior es del orden del 92 % y en el estado colapsado es del orden del 50 %.

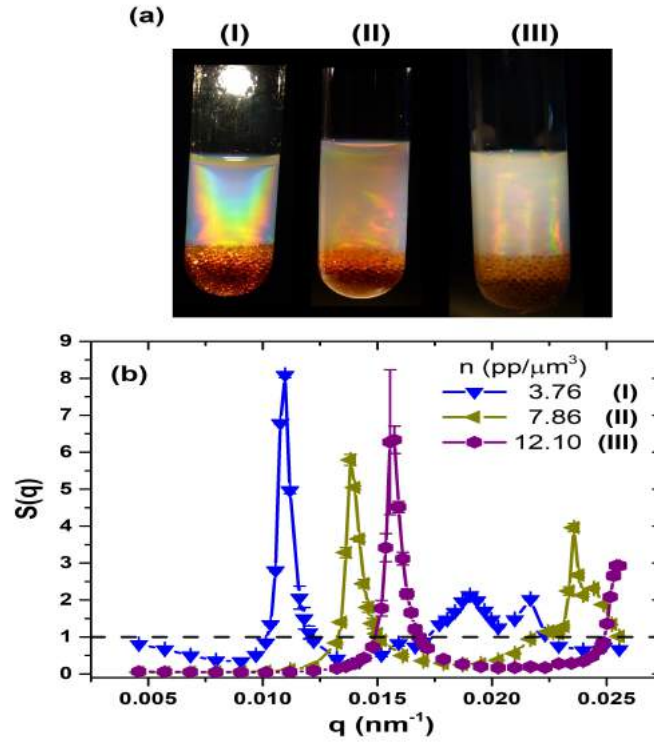


Figura 6.6: (a) Fotografía de 3 dispersiones de nanogeles completamente desionizadas: (I) $n=3.76$ pp/μm³ (cristal BCC), (II) $n=7.86$ pp/μm³ coexistencia BCC/FCC y (III) $n=12.10$ pp/μm³ (cristal FCC). (b) Factor de estructura de las dispersiones mencionadas en (a).

6.3. Factores de estructura en función de la concentración de partículas, la temperatura y la fuerza iónica

En este apartado se presenta un estudio de las propiedades estructurales de dispersiones de nanogeles muy cargados en función del número de partículas, la temperatura y la concentración de sal. Las dispersiones de nanogeles se prepararon sin estar en contacto con resinas intercambiadoras de iones.

Los factores de estructura se obtuvieron normalizando la intensidad dispersada por el sistema bajo estudio con la intensidad dispersada por una muestra de $n=1.0$ pp/μm³, donde se apantallaron las interacciones añadiendo 5 mM de NaSCN. En la fig.(6.7) se

muestra que este procedimiento da un factor de estructura prácticamente idéntico al obtenido tras normalizar la intensidad dispersada por la intensidad dispersada por una muestra 20 mil veces diluida. Las únicas diferencias se observan a grandes valores de q . En nuestro caso, optamos por normalizar con el factor de forma obtenido apantallando las interacciones, ya que aquí la señal dispersada por la muestra es mucho mayor, minimizando la razón señal/ruido del experimento.

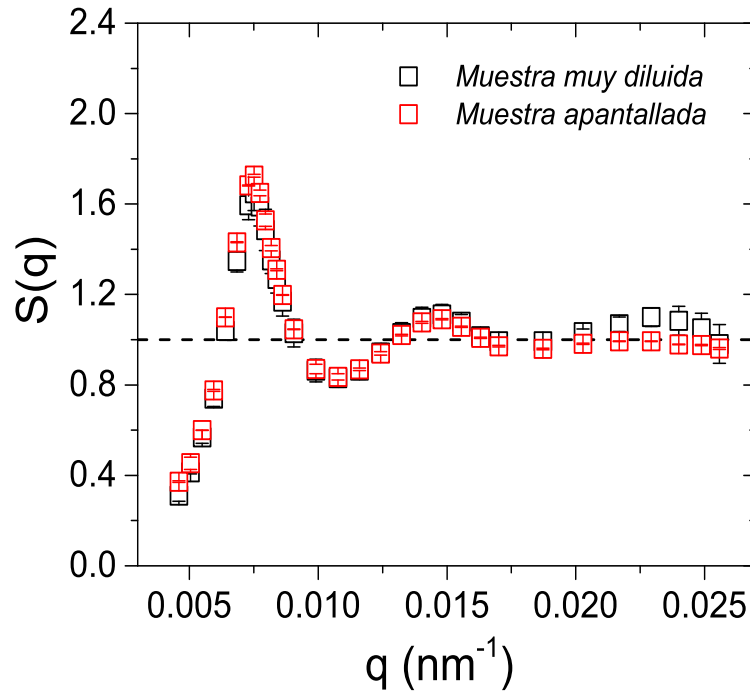


Figura 6.7: $S(q)$ de una muestra del sistema S_2 con $n=1.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ en agua medidos a 24.7°C , obtenidos normalizando la señal dispersada por la señal correspondiente a una muestra muy diluida de partículas (cuadrados negros) y por la señal correspondiente a una muestra con la misma concentración de partículas pero donde las interacciones han sido apantalladas añadiendo 5 mM de NaSCN (cuadrados rojos).

Posteriormente, se determinó el diagrama de fase a las temperaturas de 24.7°C , 31.1°C y 36.0°C en función de la concentración de partículas y a distintas concentraciones de sal, $4 \mu\text{M}$, $25 \mu\text{M}$ y $50 \mu\text{M}$ de NaSCN . Para todos estos, la transición del líquido al cristal ocurrió a concentraciones de partículas superiores a $6 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$. Con el fin de estudiar la región líquida, sólo se analizaron los factores de estructura de muestras con concentraciones de partículas menores que este valor. En la fig.(6.8 a) se presentan

los valores experimentales de los $S(q)$ a las concentraciones antes mencionadas y con $4 \mu\text{M}$ de NaSCN a las temperaturas de 24.7°C (símbolos negros), 31.1°C (símbolos rojos) y 36.0°C (símbolos verdes). En los ajustes teóricos, representados con líneas, la concentración de partículas (n), el tamaño de partículas (R_H) y la concentración de sal son parámetros conocidos y la carga neta efectiva (Z_{ef}^{Neta}) es el único parámetro de ajuste. La concentración de sal que se consideró en los ajustes es igual a $9 \mu\text{M}$ porque se tomó en cuenta que la concentración de iones en el medio en un sistema abierto sin desionizar posee una concentración electrolítica residual de $5 \mu\text{M}$.

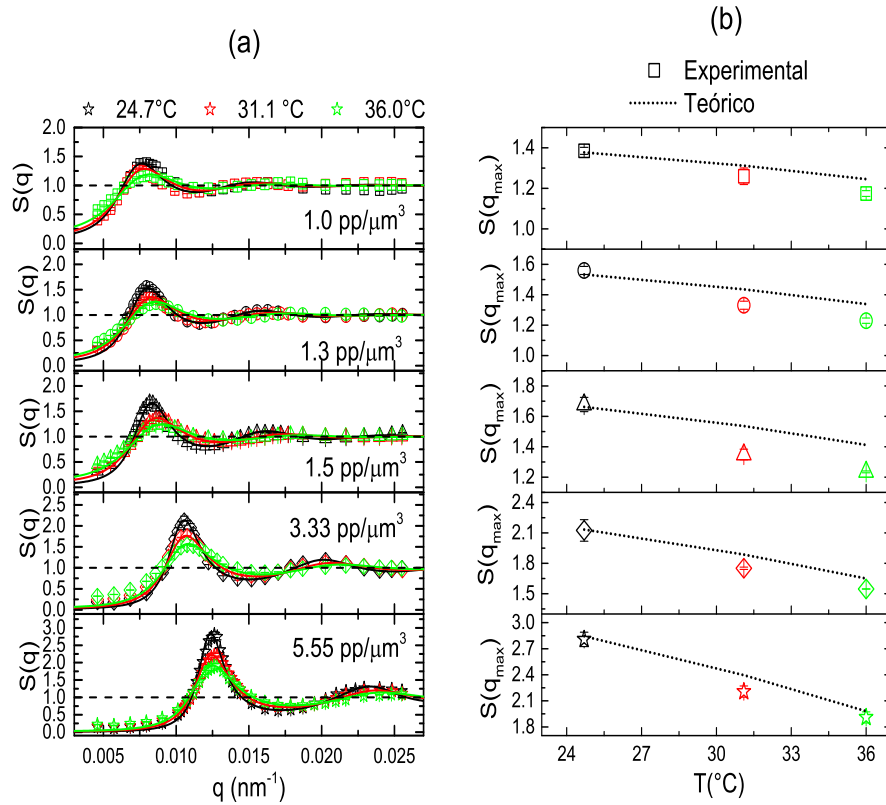


Figura 6.8: (a) $S(q)$ experimentales correspondientes al sistema S_2 , para $n=1.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (cuadrados), $1.3 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (círculos), $1.5 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (triángulos), $3.33 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (rombos) y $5.55 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (estrellas) y con $4 \mu\text{M}$ de NaSCN a las temperaturas de 24.7°C (símbolos negros), 31.1°C (símbolos rojos) y 36.0°C (símbolos verdes). Las líneas continuas representan los ajustes teóricos de la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando el potencial tipo Yukawa y la cerradura HNC. (b) $S(q_{\text{max}})$ experimental (símbolos huecos) y teórico (líneas negras punteadas) considerando que la carga neta efectiva obtenida en (a) a 24.7°C no cambia con la temperatura y es igual a 1350, 1360, 1410, 870 y 790, respectivamente.

En la figura anterior, se observa que la altura del pico principal disminuye conforme aumenta la temperatura. Además, la posición del pico principal de $S(q)$ empieza a desplazarse a posiciones de q mayores, al contrario de lo que ocurriría en sistemas a muy bajas fuerzas iónicas. Esto quiere decir que las partículas se pueden acercar más en promedio al aumentar la temperatura, porque la repulsión disminuye. Al igual que en casos anteriores, la altura del pico principal del $S(q)$ experimental se muestra en

la fig.(6.8 b) junto con los valores de $S(q_{max})$ calculados fijando la carga neta efectiva, tomando el valor correspondiente al ajuste de $S(q)$ medido a 24.7°C y variando el tamaño del nanogel. Los valores de Z_{ef}^{Neta} fueron: 1350, 1360, 1410, 870 y 790 para las concentraciones con $n=1.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, $1.3 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, $1.5 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, $3.33 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ y $5.55 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, respectivamente. Las alturas del pico principal experimentales (símbolos huecos) y teóricas (línea negra punteada) se presentan en la fig.(6.8 b), donde ahora las diferencias entre el experimento y la predicción teórica, suponiendo que la carga neta efectiva es independiente de la temperatura, no son tan marcadas como en el sistema anteriormente estudiado a concentraciones de sal menores. Además, estas diferencias, aún perceptibles a concentraciones bajas de partículas, se hacen cada vez menos evidentes al aumentar la concentración de partículas de la muestra. Esto se puede observar en la tabla (6.2), donde se presentan los valores del radio hidrodinámico, la fracción de llenado y la carga neta efectiva utilizada en el ajuste de los factores de estructura experimentales mostrados en la fig.(6.8 a). En esta tabla se puede ver que la carga neta efectiva disminuye con la temperatura para concentraciones de partículas menores o iguales a $1.5 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, como ya se había analizado en otros sistemas diluidos y cuasidesionizados [11], pero se mantiene prácticamente constante para las concentraciones de 3.3 y $5.5 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$.

Tabla 6.2: Parámetros utilizados en los ajustes teóricos de los factores de estructura de la fig.(6.8 a) en función de la concentración de partículas y la temperatura de dispersiones de nanogeles y con $4 \mu M$ de NaSCN, donde la concentración de sal en el ajuste es igual $9 \mu M$.

T(°C)	$R_H(\text{nm})$	ϕ (%)	1.0 pp/ μm^3
			Z_{ef}^{Neta}
24.7	157.0	1.621	1350±50
31.1	128.9	0.897	1230±40
36.0	88.6	0.291	1020±40
T(°C)	$R_H(\text{nm})$	ϕ (%)	1.3 pp/ μm^3
			Z_{ef}^{Neta}
24.7	157.0	2.107	1360±40
31.1	128.9	1.166	1050±60
36.0	88.6	0.379	1020±30
T(°C)	$R_H(\text{nm})$	ϕ (%)	1.5 pp/ μm^3
			Z_{ef}^{Neta}
24.7	157.0	2.432	1410±20
31.1	128.9	1.346	920±50
36.0	88.6	0.437	800±10
T(°C)	$R_H(\text{nm})$	ϕ (%)	3.33 pp/ μm^3
			Z_{ef}^{Neta}
24.7	157.0	5.400	870±20
31.1	128.9	2.989	750±60
36.0	88.6	0.970	760±30
T(°C)	$R_H(\text{nm})$	ϕ (%)	5.55 pp/ μm^3
			Z_{ef}^{Neta}
24.7	157.0	9.000	790±30
31.1	128.9	4.982	690±50
36.0	88.6	1.617	730±30

Adicionalmente, la carga neta efectiva también disminuye al incrementar la concentración de partículas. Por ejemplo, cuando las nanogeles se encuentran en el estado hinchado (24.7°C) el valor de Z_{ef}^{Neta} a la concentración de $n=1.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ es igual a 1350 ± 50 , mientras que, la carga neta efectiva en la concentración de $n=5.55 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ es igual a 790 ± 30 . Igualmente, cuando los nanogeles se encuentran en el estado colapsado (36.0 °C), el valor de Z_{ef}^{Neta} para las concentraciones de $n=1.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ y $n=5.55 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ son iguales a 1020 ± 40 y 730 ± 30 , respectivamente. Sin embargo, este hecho es contrario a otros resultados experimentales donde encontraron que la carga neta efectiva aumenta con la concentración del microgel en el estado hinchado (bajas temperaturas), mientras que en el colapsado se mantiene aproximadamente constante [19]. Otro resultado importante es que la posición del pico principal se desplaza hacia la derecha conforme aumenta el número de partículas. Esto nos indica que la distancia de separación entre partículas es menor al incrementar la concentración de partículas. Posteriormente, se midieron los factores de estructura de dispersiones de nanogeles con las concentraciones de partículas antes mencionadas y con 25 μM de sal, en función de la temperatura. En la fig.(6.9 a) se presentan los valores experimentales de los $S(q)$ medidos de dispersiones con $n=1.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (cuadrados), 1.3 $\text{pp}/\mu\text{m}^3$ (círculos), 1.5 $\text{pp}/\mu\text{m}^3$ (triángulos), 3.33 $\text{pp}/\mu\text{m}^3$ (rombos) y 5.55 $\text{pp}/\mu\text{m}^3$ (estrellas) a las temperaturas de 24.7°C (símbolos negros), 31.1°C (símbolos rojos) y 36.0°C (símbolos verdes). Las líneas representan los ajustes teóricos. Nuevamente, el tamaño de las partículas, la concentración de partículas, la temperatura y la concentración de sal fueron parámetros fijos, en cambio, la carga neta efectiva fue el parámetro libre. Para la concentración de sal impuesta en el ajuste se consideró la utilizada en la preparación de las dispersiones (25 μM) más la concentración residual en sistemas abiertos (5 μM).

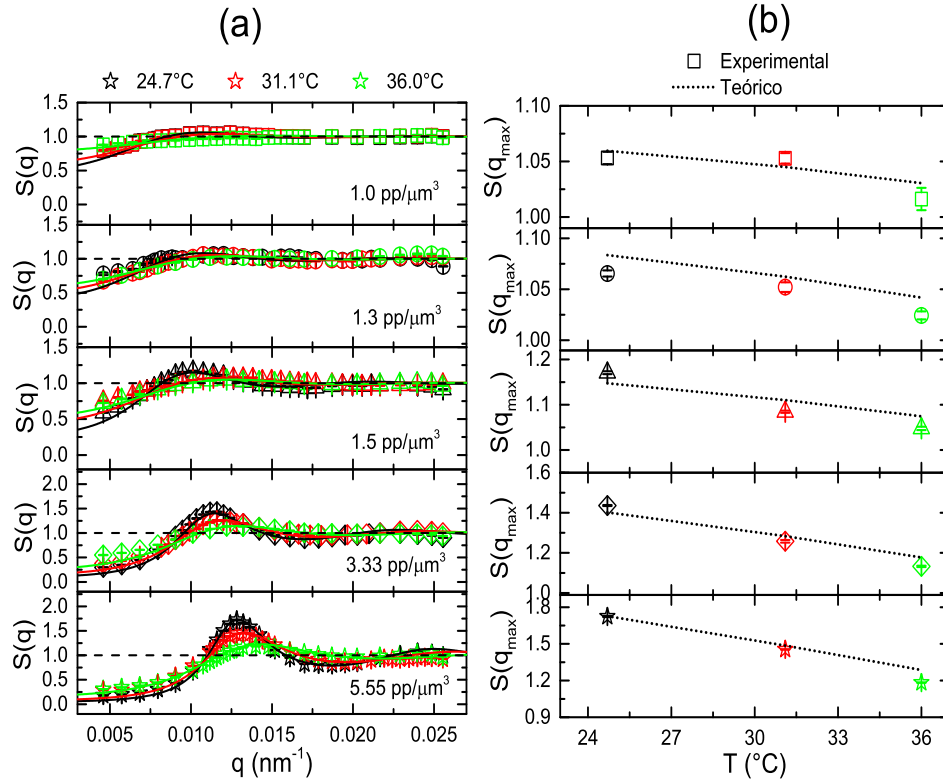


Figura 6.9: (a) $S(q)$ experimentales del sistema S_2 , para $n=1.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (cuadrados), $1.3 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (círculos), $1.5 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (triángulos), $3.33 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (rombos) y $5.55 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (estrellas) y con $25 \mu\text{M}$ de NaSCN a 24.7°C (símbolos negros), 31.1°C (símbolos rojos) y 36.0°C (símbolos verdes). Las líneas continuas representan los ajustes teóricos de la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando el potencial tipo Yukawa y la cerradura HNC. (b) $S(q_{\text{max}})$ experimental (símbolos huecos) y teórico (líneas negras punteadas) considerando que la carga neta efectiva obtenida en (a) a 24.7°C no cambia con la temperatura y es igual a 680, 700, 1200, 1050 y 850, respectivamente.

De la fig.(6.9 a) se observa que la altura del pico principal, $S(q_{\text{max}})$ aumenta con la concentración de partículas de las dispersiones, pero disminuye al incrementar la temperatura. De igual manera, la altura de los picos principales de los $S(q)$ medidos se compararon con los valores teóricos considerando, en estos últimos, que la carga neta efectiva se mantiene constante al incrementar la temperatura y solamente se cambia la fracción de llenado. Los valores de $Z_{\text{ef}}^{\text{Neta}}$ empleados son 680, 700, 1200, 1050 y 850 para las concentraciones con $n=1.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, $1.3 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, $1.5 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, $3.33 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$

y $5.55 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, respectivamente. En la fig.(6.9 b) se presentan los valores experimentales (símbolos huecos) y teóricos (líneas negras punteadas) de $S(q_{max})$ en función de la temperatura. Aquí vemos que las diferencias entre los valores experimentales y los teóricos de $S(q_{max})$ son menos notables en las dispersiones con mayor concentración de partículas. Es decir, pareciera que la carga neta efectiva no depende de la temperatura en las dispersiones con $n=3.33 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ y $n=5.55 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$. Otro hecho es que si se compara la altura del pico principal, $S(q_{max})$ de las dispersiones con $4 \mu\text{M}$ de NaSCN con el valor correspondiente a $25 \mu\text{M}$ de NaSCN, $S(q_{max})$ decrece al incrementar la concentración de sal en el medio porque las interacciones electrostáticas entre las partículas se apantallan, asemejándose a una dispersión muy diluida donde las correlaciones entre partículas son despreciables.

Finalmente, las propiedades estructurales de dispersiones de nanogeles muy cargados también se midieron con una concentración de $50 \mu\text{M}$ de NaSCN. El método de análisis y comparación de los factores de estructura es el mismo que se propuso en las secciones anteriores. Los factores de estructura experimentales (símbolos huecos) y teóricos (líneas continuas) se presentan en la fig.(6.10 a) a las temperaturas de 24.7°C (símbolos negros), 31.1°C (símbolos rojos) y 36.0°C (símbolos verdes) donde la concentración de sal que se consideró en el ajuste es igual a $55 \mu\text{M}$. También, se compararon las alturas de los pico principales experimentales con las teóricas, donde se asume que la carga neta efectiva no varía con la temperatura. En estos cálculos, los valores de Z_{ef}^{Neta} utilizados son 1020, 940, 990, 830 y 540 para las concentraciones $n=1.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, $1.3 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, $1.5 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, $3.33 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ y $5.55 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, respectivamente.

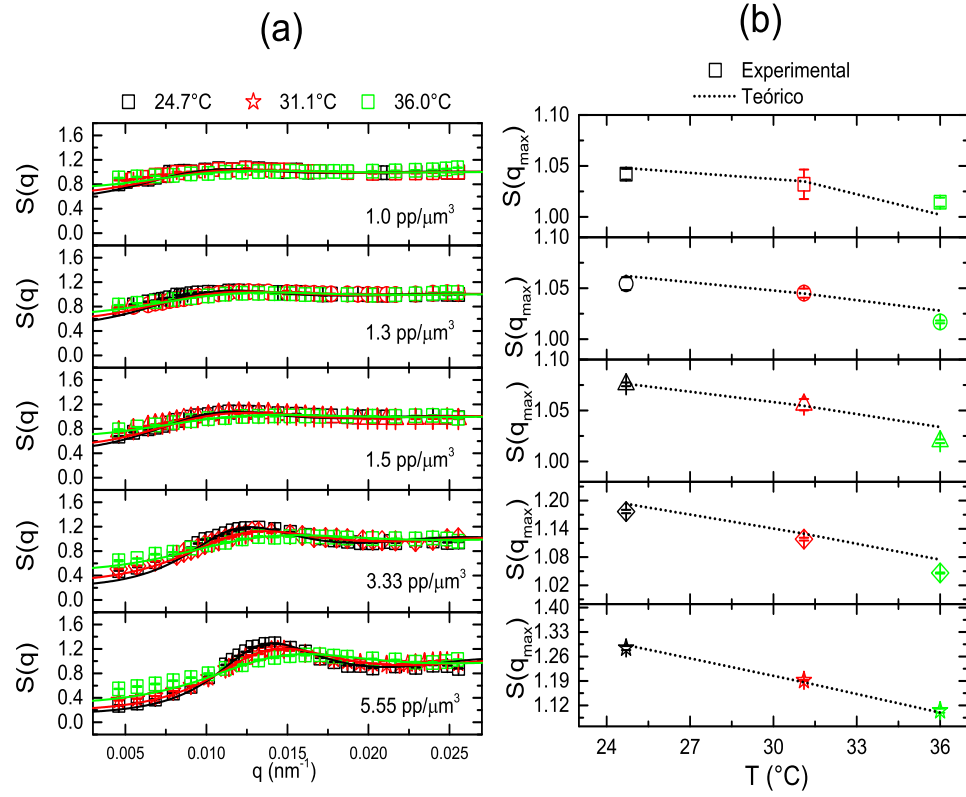


Figura 6.10: (a) $S(q)$ experimentales del sistema S_2 , para $n=1.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (cuadrados), $1.3 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (círculos), $1.5 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (triángulos), $3.33 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (rombos) y $5.55 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (estrellas) y con $50 \mu\text{M}$ de NaSCN a 24.7°C (símbolos negros), 31.1°C (símbolos rojos) y 36.0°C (símbolos verdes). Las líneas continuas representan los ajustes teóricos de la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando el potencial tipo Yukawa y la cerradura HNC. (b) $S(q_{\text{max}})$ experimental (símbolos huecos) y teórico (líneas negras punteadas) considerando que la carga neta efectiva obtenida en (a) a 24.7°C no cambia con la temperatura y es igual a 1020, 940, 990, 830 y 540, respectivamente.

Como se observa en la fig.(6.10 b), los valores experimentales de las alturas de los picos principales, $S(q_{\text{max}})$ a las temperaturas de 31.1°C y 36.0°C son comparables a los valores teóricos obtenidos cuando se mantiene constante la carga neta efectiva para todas las concentraciones de partículas analizadas. Este hecho se comprueba cuantitativamente con los valores de la carga neta efectiva obtenida de los ajustes teóricos de los $S(q)$ experimentales en función la temperatura a distintas concentraciones de partículas y concentraciones de sal iguales a $25 \mu\text{M}$ y $50 \mu\text{M}$ de NaSCN , los cuales se

pueden encontrar en la tabla (6.3).

Tabla 6.3: *Parámetros utilizados en los ajustes teóricos $S(q)$ experimentales medidos para distintas concentraciones de partículas, concentraciones de sal y temperaturas, ver las fig.(6.9 a) y fig.(6.10 a).*

T(°C)	$R_H(\text{nm})$	ϕ (%)	25 μM	50 μM
			1.0 pp/ μm^3	
			Z_{ef}^{Neta}	
24.7	157.0	1.621	680±10	1020±40
31.1	128.9	0.897	550±30	1060±30
36.0	88.6	0.291	280±20	1090±30
T(°C)	$R_H(\text{nm})$	ϕ (%)	1.3 pp/ μm^3	
			24.7	157.0
			2.107	700±20
24.7	157.0	2.107	700±20	940±40
31.1	128.9	1.166	620±10	960±30
36.0	88.6	0.379	650±10	1080±30
T(°C)	$R_H(\text{nm})$	ϕ (%)	1.5 pp/ μm^3	
			24.7	157.0
			2.432	1200±50
24.7	157.0	2.432	1200±50	990±40
31.1	128.9	1.346	670±20	1150±50
36.0	88.6	0.437	700±20	810±20
T(°C)	$R_H(\text{nm})$	ϕ (%)	3.33 pp/ μm^3	
			24.7	157.0
			5.400	1050±50
24.7	157.0	5.400	1050±50	830±60
31.1	128.9	2.989	960±10	790±30
36.0	88.6	0.970	820±20	630±20
T(°C)	$R_H(\text{nm})$	ϕ (%)	5.55 pp/ μm^3	
			24.7	157.0
			9.000	850±50
24.7	157.0	9.000	850±50	540±30
31.1	128.9	4.982	820±30	620±50
36.0	88.6	1.617	650±40	650±50

Como se puede notar, cuando la concentración de sal en el medio es igual a 25 μM , el valor de la carga neta efectiva disminuye conforme aumenta la temperatura. En cambio, al aumentar la concentración de sal a 50 μM , los valores de Z_{ef}^{Neta} encontrados no poseen una dependencia clara con la temperatura. Por ejemplo, para $n=1.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ y $1.3 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, Z_{ef}^{Neta} aumenta ligeramente al aumentar la temperatura, pero, para $n=$

$3.33 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, la carga disminuye. Para englobar todos los valores de las cargas netas efectivas obtenidas a partir de los factores de estructura de dispersiones de nanogeles en función de la concentración de partículas cuando la concentración de sal en el medio es: $4 \mu\text{M}$, $25 \mu\text{M}$ y $50 \mu\text{M}$ de NaSCN se muestran las fig.(6.11 a), fig.(6.11 b) y fig.(6.11 c), respectivamente a las temperaturas de 24.7°C (cuadrados negros), 31.1°C (círculos rojos) y 36.0°C (triángulos verdes).

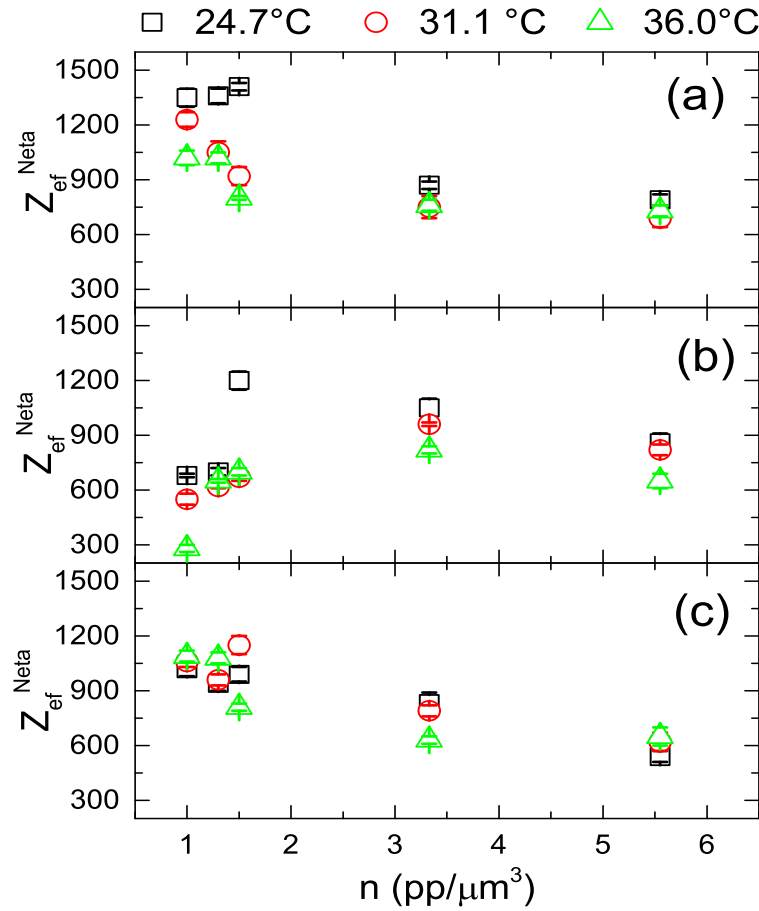


Figura 6.11: Z_{ef}^{Neta} obtenidas a partir de los ajustes de los $S(q)$ experimentales de dispersiones de nanogeles en función de la concentración de partículas y la temperatura cuando la concentración de sal en el medio es (a) $4 \mu\text{M}$ de NaSCN, (b) $25 \mu\text{M}$ de NaSCN y (c) $50 \mu\text{M}$. Las temperaturas a las que se midieron los $S(q)$ son 24.7°C (cuadrados negros), 31.1°C (círculos rojos) y 36.0°C (triángulos verdes).

De acuerdo a la figura anterior, a bajas concentraciones de partículas, la carga neta

efectiva disminuye al incrementar la temperatura. En cambio, cuando incrementa la concentración de partículas Z_{ef}^{Neta} no varía significativamente. Estos valores se compararon con los obtenidos de la solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann en el modelo de celda esférica para partículas permeables y posteriormente, se les aplicó el método de renormalización propuesto por Alexander y colaboradores [20], tomando en cuenta la temperatura, la concentración de partículas, la concentración de sal y considerando que la carga desnuda de los nanogeles es igual a 3720. En la fig.(6.12 a), fig.(6.12 b) y fig.(6.12 c) se muestran los valores experimentales de dispersiones con $n=1.0$ pp/ μm^3 (cuadrados), 1.3 pp/ μm^3 (círculos), 1.5 pp/ μm^3 (triángulos), 3.33 pp/ μm^3 (rombos) y 5.55 pp/ μm^3 (estrellas) en comparación con los valores teóricos (líneas) en función de la fracción de llenado cuando la concentración de sal es igual a 9 μM (símbolos completos), 30 μM (símbolos huecos) y 55 μM (símbolos semicompletos), respectivamente. Aquí podemos ver que la teoría describe cualitativamente el comportamiento de las cargas efectivas experimentales. A bajas concentraciones de sal, la carga neta efectiva aumenta al aumentar la fracción de llenado o, equivalentemente, disminuir la temperatura, y este aumento está presente para todas las concentraciones de partículas estudiadas, aunque se hace menos notable a las concentraciones de partículas mayores. La dependencia de la carga neta efectiva con la temperatura se mantiene para la concentración de sal de 30 μM , pero no ocurre lo mismo para 55 μM . En este caso, se observa que, a bajas concentraciones de partículas, la carga neta efectiva disminuye al aumentar la fracción de llenado y se mantiene prácticamente constante con la temperatura para concentraciones de partículas más grandes. Para estas concentraciones ya no ocurre una entrada de contraiones al colapsar la partícula, de hecho, la carga neta se mantiene prácticamente constante con el tamaño del nanogel. Esto se pudiera deber al hecho de que la repulsión entre los grupos cargados presentes en el microgel está apantallada por la presencia de iones de la sal, por lo que al colapsar la partícula, la energía de repulsión electrostática no aumenta considerablemente y, por lo tanto, deja de ser necesaria la entrada de contraiones para disminuir dicha repulsión.

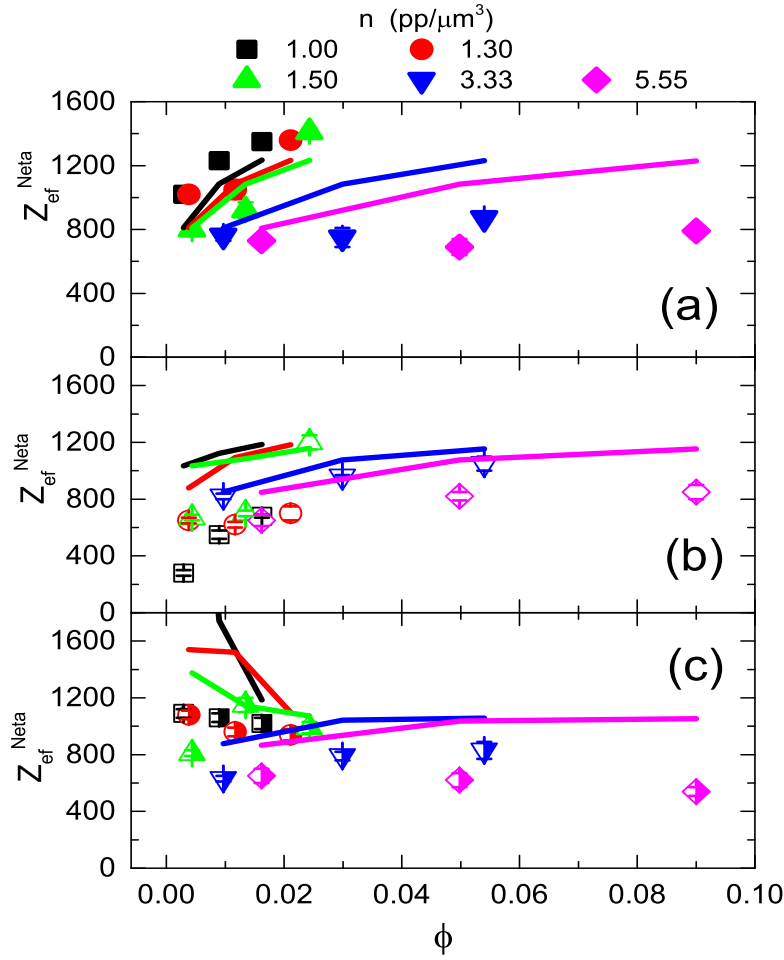


Figura 6.12: Z_{ef}^{Neta} obtenidas a partir de los ajustes de los $S(q)$ experimentales de dispersiones de nanogeles con $n=1.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (cuadrados), $1.3 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (círculos), $1.5 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (triángulos), $3.33 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (rombos) y $5.55 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ (estrellas) en comparación con los valores teóricos obtenidos a partir de la resolución de la ecuación de PB para partículas permeables y aplicar renormalización (líneas), en función de la fracción de llenado para concentraciones de sal (a) $9 \mu\text{M}$, (b) $30 \mu\text{M}$, (c) $55 \mu\text{M}$.

En este capítulo se estudió el efecto de la temperatura, la concentración de partículas y la concentración de sal en nanogeles muy cargados por medio del factor de estructura estático. Primero se analizaron los factores de estructura de sistemas completamente desionizados, donde las resinas eliminaron los iones presentes en el medio y permitieron el proceso de cristalización. En estos sistemas, las dispersiones de nanogeles forman estructuras cristalinas coloidales. A bajas concentraciones de partículas, la muestra

cristalizan formando redes BCC. Al incrementar el número de partículas se presenta la coexistencia de redes cúbicas BCC con redes FCC y a concentraciones superiores las dispersiones se encuentran formando redes FCC.

Posteriormente, se midieron los factores de estructura de dispersiones de nanogeles en sistemas abiertos, es decir, donde no hubo un proceso de desionización en la preparación. Los $S(q)$ se midieron en función de la concentración de partículas, la temperatura y la concentración de sal. Por medio de los cuales se determinó el diagrama fase en términos de los parámetros antes mencionados. El factor de estructura de las dispersiones que poseían estructura de líquido fue comparado con el calculado a partir de la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike, considerando un potencial tipo Yukawa y con la relación de cierre de HNC. La concentración de partículas, el tamaño de las partículas y la concentración de sal fueron parámetros fijos, dejando a la carga neta efectiva como parámetro libre.

Las cargas netas efectivas obtenidas de los ajustes de los factores de estructura experimentales se compararon con los valores teóricos obtenidos a partir de la resolución de la ecuación de Poisson-Boltzmann en una celda esférica y renormalizados. El acuerdo entre teoría y experimento es cualitativo. La variación de la carga neta efectiva con la temperatura se hace menos evidente al aumentar la concentración de partículas y la fuerza iónica del medio. De hecho para $55 \mu\text{M}$, no hay una dependencia general de la carga neta efectiva con la temperatura. La teoría justifica esta desaparición de la dependencia de la carga neta con la temperatura en estas condiciones con el hecho de que el número de contraiones en el interior del nanogel ya no cambia con el tamaño de la partícula. Podemos suponer que hay un límite en la fracción de contraiones que se encuentran en el interior de los nanogeles cuando se incrementa la fuerza iónica en el medio. Entonces, es posible que en estas dispersiones de nanogeles muy cargados electrostáticamente, el decremento en la altura del pico principal o el grado de correlación entre las partículas se deba solamente a la disminución en la fracción de llenado al aumentar la temperatura.

Referencias

- [1] I. Ischofberger y V. Trappe, Scientific Reports **5** (2015) 15520.
- [2] T. López-León, J. L. Ortega-Vinuesa *et.al.*, J. Colloid Interface Sci. **426** (2014) 300.
- [3] J. P. Hansen y L. Verlet, Phys. Rev. **184** (1969) 151.
- [4] T. Okubo, D. Suzuki y A. Tsuchida, Colloid Polym. Sci. **291** (2013) 661.
- [5] D. Karthickeyan, R. G. Joshi y B. V. R. Tata, J.Chem.Phys. **146** (2017) 224503.
- [6] V. C. Martelozzo, A. B. Schofield *et.al.*, Phys. Rev. E **66** (2002) 021408.
- [7] J. Liu, H.J. Schöpe y T. Palberg, Part. Part. Syst. Charact. **17** (2000) 206.
- [8] D. Gottwald, C. N. Likos *et.al.*, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 068301.
- [9] P. S. Mohanty y W. Richtering, J. Phys. Chem. B **112** (2008) 14692.
- [10] Z. Cheng, Capítulo 2: Colloidal Crystalization, en Fluids, Colloids and Soft Materials: An Introduction to Soft Matter Physics (eds A. Fernandez-Nieves y A. M. Puertas) wiley (2016) pp. 203-248.
- [11] M. Braibanti, C. Haro-Pérez *et.al.*, Phys. Rev. E **94** (2016) 032601.
- [12] J. Gao y Z. Hu, Langmuir **18** (2002) 1360.
- [13] S. Tang, Z. Hu *et.al.*, Macromolecules **40** (2007) 9544.
- [14] C. E. Reese, A.V. Mikhonin *et.al.*, J. Am. Chem. Soc. **126** (2004) 1493.
- [15] L. Hu, A. K. Sarker *et.al.*, J. Polym. Sci. **51** (2013) 3004.
- [16] Z. Hu, X. Lu y J. Gao, Adv. Mater. **13** (2001) 1708.

-
- [17] H. Senff y W. Richtering, Colloid Polym Sci **278** (2000) 830.
 - [18] B. Sierra-Martin y A. Fernandez-Nieves, Soft Matter **8** (2012) 4141.
 - [19] P. Holmqvist, P. S. Mohanty *et. al.*, Phys. Rev. Lett. **109** (2012) 048302.
 - [20] S. Alexander, P. M. Chaikin *et.al.*, J. Chem. Phys. **80** (1984) 5776 .

Capítulo 7

Conclusiones y perspectivas

7.1. Conclusiones

El principal objetivo de esta tesis doctoral fue obtener experimentalmente la estructura interna y las propiedades ópticas de nanogeles de pNIPAM, así como las propiedades estructurales de dispersiones de nanogeles cargados electrostáticamente en función de la temperatura, la concentración de partículas y la concentración de sal en el solvente. Para ello, se sintetizaron tres tipos de sistemas: los dos primeros contienen distinta proporción de entrecruzante y surfactante, pero la misma cantidad de iniciador con el fin de comparar sus propiedades individuales y ópticas, y el tercero contiene una menor proporción de iniciador para obtener nanogeles con una baja carga electrostática. Con estos tres sistemas se obtuvieron los siguientes resultados:

- *Caracterización de dispersiones de nanogeles de pNIPAM en función de la temperatura.*

Las dispersiones de nanogeles sintetizadas tienen una distribución de tamaños con muy baja polidispersidad, ya que a bajas concentraciones de partículas se obtuvieron estructuras cristalinas. La cristalización de las dispersiones a bajas concentraciones nos sirvió para determinar la concentración de partículas de las muestras a partir del análisis de las posiciones de los picos de Bragg, parámetro que es muy difícil de conocer en este tipo de síntesis. Conociendo la concentración en masa y el número de partículas por unidad de volumen, se pudo determinar la masa de una partícula. Gracias a este parámetro, considerando la densidad del polímero seco, se estimó que los nanogeles a bajas temperaturas poseen 92-95 %

de volumen ocupado por agua y, a altas temperaturas, esta cantidad se reduce a 45-55 %. Este resultado concuerda con el reportado por otros autores y nos revela que, aún en el estado colapsado, el nanogel posee un 50 % de su volumen ocupado por agua.

- *Estructura interna y propiedades ópticas.*

La naturaleza termosensible de los nanogeles de pNIPAM fue demostrada a partir de las mediciones de la estructura interna en función de la temperatura. También se pudo comprobar que la transición volumétrica que sufren los nanogeles al variar la temperatura es reversible. Las dimensiones de los nanogeles en función de la temperatura no dependen de los posibles ciclos de temperatura a los que haya estado sometida la muestra.

A continuación, se estudió la relación entre la estructura interna y el índice de refracción de los nanogeles. Aquí, por medio de un método simple, se logró inferir las propiedades ópticas a partir de las dimensiones de los nanogeles de pNIPAM. En este análisis, se consideró una distribución no homogénea de la masa dentro del nanogel y se supuso la misma dependencia para el perfil radial del índice de refracción y, por primera vez, se logró estimar el índice de refracción del núcleo de los nanogeles. Estos resultados fueron publicados en la revista *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **482** (2015) 724 y a la fecha cuenta ya con 8 citas independientes en revistas arbitradas [28].

- *Propiedades estructurales de nanogeles de pNIPAM en función de la temperatura y la concentración de sal en el solvente*

Se comprobó que las dimensiones, la forma y la temperatura de solución crítica inferior (LCST) no fueran afectadas en el intervalo de sal considerado en este estudio. Para el caso de los nanogeles menos cargados, la sal empleada fue cloruro de sodio (NaCl) y, en los nanogeles más cargados fue tiocianato de sodio (NaSCN). El uso de NaSCN se debió a que el intervalo de sal considerado para estos nanogeles, que están más cargados, es mayor y se sabe que esta sal no altera estas propiedades. Posteriormente, se determinó que el tiempo adecuado de desionización es igual a 4 semanas, a partir del estudio de la evolución temporal del factor de estructura de una dispersión de nanogeles en contacto con resinas

intercambiadoras de iones.

Se estudiaron las propiedades estructurales de dispersiones de nanogeles poco cargados a muy bajas concentraciones de sal y en función de la temperatura considerando dos concentraciones de partículas, $1.4 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ y $7.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$. En ambas concentraciones de partículas, se observó el decremento de la altura del pico principal, $S(q_{max})$ conforme aumenta la temperatura. Esta disminución sólo se pudo explicar con teoría de líquidos si se supone que la carga neta efectiva disminuye con la temperatura. Los valores de las cargas netas efectivas, así obtenidas, se compararon con los valores calculados con la ecuación de Poisson-Boltzmann en el modelo de celda esférica, considerando que los nanogeles son partículas permeables a los iones del medio y posteriormente, renormalizados usando el modelo propuesto por Alexander. El acuerdo entre teoría y experimento es bastante bueno. Los cálculos teóricos nos muestran que el descenso de la carga neta efectiva al aumentar la temperatura se debe a una entrada de contraiones al nanogel cuando éste reduce su tamaño y, en menor medida, a la dependencia del grado de renormalización con el tamaño del nanogel. Este resultado es de enorme importancia a la hora de predecir propiedades de este tipo de sistemas, por ejemplo, los diagramas de fase. Una buena predicción de estas propiedades debe tener en cuenta que el potencial de interacción cambia con la temperatura debido al cambio del tamaño de partícula y al de la carga neta.

Adicionalmente, en la muestra con $7.0 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$ totalmente desionizada se observó una transición cristal-líquido en un estrecho margen de temperaturas, de 31.1°C a 33.2°C . Este resultado hace de los nanogeles un sistema muy interesante, ya que es posible cambiar abruptamente sus propiedades estructurales y, por lo tanto, mecánicas, variando ligeramente la temperatura. Además, llama la atención la reversibilidad del cambio de la estructura con la temperatura, sólo cuando la concentración de sal es menor a $10 \mu\text{M}$ de NaCl. El origen de la histéresis observada en la estructura a concentraciones de sal superiores a $10 \mu\text{M}$ al calentar y, posteriormente, enfriar sigue sin conocerse.

Para los nanogeles con mayor carga superficial, se midieron los factores de estructura en función de la concentración de partículas, la temperatura y la fuerza

iónica en el medio. Aquí también se observó que la altura del pico principal crece al aumentar la concentración de partículas y disminuye con la concentración de sal y con la temperatura. El estudio estructural se realizó a concentraciones de partículas menores a $6 \text{ pp}/\mu\text{m}^3$, donde todos los sistemas se encontraban en estado líquido para todas las concentraciones de sal analizadas. Gracias a esto, el factor de estructura medido pudo ser comparado con el calculado a partir de la ecuación de Ornstein-Zernike suponiendo un potencial de interacción de tipo Yukawa. En los cálculos, todos los parámetros están fijos salvo la carga neta efectiva. De la comparación entre la teoría y el experimento, se obtuvo la dependencia de la carga neta efectiva con la temperatura, la concentración de partículas y la temperatura. En este caso, se obtuvo que la carga neta efectiva disminuye al aumentar la temperatura, salvo para la concentración de sal más alta analizada, $55 \mu\text{M}$. Calculando la carga neta efectiva mediante la resolución de la ecuación de Poisson-Boltzmann en el modelo de celda, se obtuvo que para las concentraciones más altas de sal, el número de iones en el interior del nanogel se mantiene prácticamente constante, sin importar su tamaño, sobre todo a concentraciones intermedias de nanogeles.

Por otro lado, los sistemas totalmente desionizados formados con los nanogeles más cargados, se encontraron formando redes cristalinas a todas las temperaturas analizadas. En el caso de nanogeles expandidos, 24.7°C , al aumentar la concentración de partículas se transita de cristales tipo red cúbica centrada en el cuerpo (BCC) a cristales tipo red cúbica centrada en las caras (FCC). En la región intermedia entre BCC y FCC se ha observado la coexistencia de ambas redes. Esta transición de cristal BCC a FCC encontrada experimentalmente al incrementar la fracción de llenado del sistema contradice trabajos de simulación en nanogeles, donde observan que la transición es de FCC a BCC.

7.2. Perspectivas

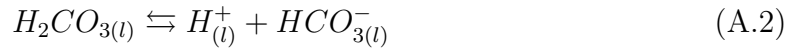
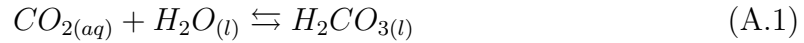
En el futuro sería interesante profundizar en el estudio de la histéresis observada en el factor de estructura a altas concentraciones de sal. También se planea analizar el estudio de la dinámica de los nanogeles a partir del análisis de las funciones de correlación medidas. De esta manera se tendrá acceso a la función hidrodinámica del

sistema, la cual describe el efecto de las interacciones indirectas debido al movimiento de otras partículas en el solvente y ver si existen ciertas peculiaridades en estos sistemas, por tratarse de partículas porosas. Con el fin de correlacionar las cargas netas efectivas obtenidas, con el número de grupos cargados en los nanogeles y la cantidad de iniciador en la síntesis, sería de gran utilidad contar con valoraciones conductimétricas de estos sistemas.

Apéndice A

Fuerza iónica residual del dióxido de carbono atmosférico en el agua

En este apartado se presenta el cálculo de la salinidad del agua ultrapura (tipo I) cuando se disuelve dióxido de carbono (CO_2) en ella. El dióxido de carbono se encuentra en la atmósfera entre 387-400 ppm y al disolverse en el agua forma ácido carbónico ($H_2CO_{3(l)}$) [1], que a su vez se disocia para formar iones $H_{(l)}^+$, $HCO_{3(l)}^-$ y $CO_{3(l)}^{2-}$ como se muestra en las siguientes reacciones químicas:



Para calcular la salinidad del agua ultrapura se recurre a la fuerza iónica, expresada en términos de la concentración de todos los iones (M_i) y la carga de cada ión (z_i) como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1} z_i^2 M_i = \frac{1}{2} \left\{ (+1)^2 [H^+] + (-1)^2 [OH^-] + (-1)^2 [HCO_3^-] + (-1)^2 [CO_3^{2-}] \right\} \quad (A.5)$$

La concentración del $CO_{2(aq)}$ disuelto en agua es proporcional a la presión parcial del CO_2 y a la constante de Henry k_H de acuerdo a la Ley de Henry como:

$$[CO_{2(aq)}] = k_H P_{CO_{2(g)}} = \left(0.0339 \frac{M}{atm}\right) (3.87 \times 10^{-4} atm) \quad (A.6)$$

Donde se ha considerado que la temperatura a la cual se disuelve $CO_{2(aq)}$ es $25^\circ C$. El resto de las concentraciones de los iones se obtienen de la disociación del agua, la condición de electroneutralidad y de las ecuaciones del balance de carga:

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1 \times 10^{-14} M^2 \quad (A.7)$$

$$[HCO_3^-] = [H^+] - [OH^-] - 2[CO_3^{2-}] \quad (A.8)$$

$$[H^+] \approx \sqrt{K_w + K_1[CO_{2(aq)}]} \quad (A.9)$$

Donde $K_1 = 4.32 \times 10^{-7} M$ [2]. Al sustituir este valor en la ec.(A.9) se obtiene $[H^+] = 2.42 \times 10^{-6} M$ y consecuentemente, $[OH^-] = 4.17 \times 10^{-9} M$. De la concentración del ión $[H^+]$ se obtiene que el pH del agua desionizada en equilibrio con la atmósfera es 5.61. Para este valor de pH la concentración de $[CO_3^{2-}]$ se puede despreciar [3], y entonces la ec.(A.8) se reescribe como:

$$[HCO_3^-] = [H^+] - [OH^-] = 2.41 \times 10^{-6} M \quad (A.10)$$

Finalmente, se sustituyen las concentraciones de los iones $[H^+]$, $[OH^-]$ y $[HCO_3^-]$ en la ec.(A.5) y se obtiene que la fuerza iónica del agua desionizada cuando en ella se disuelve dióxido de carbono proveniente de la atmósfera es de $2.42 \mu M$.

Referencias

- [1] J. R. Ehleringer, T. E. Cerling y M. D. Dearing, A History of Atmospheric CO_2 and its Effects on Plants, Animals, and Ecosystems, Springer, NewYork (2005).
- [2] T. S. Light, E. A. Kingman y A. C. Bevilacqua, The conductivity of low concentrations of CO_2 dissolved in ultrapure water from 0-100°C , Thornton Associates, Inc. 1432 Main Street Waltham, MA 02154, Paper presented at the 209th American Chemical Society National Meeting, Anaheim, CA, April 2-6, 1995.
- [3] J. Kamcev, E. S. Jang *et.al.*, Journal of Membrane Science **479** (2015) 55.

Curriculum Vitae

Publicaciones

1. “Salt effect on local structure of charged pNIPAM microgel”. Mónica Ledesma-Motolinía et.al. Manuscrito en preparación para ser mandado a Soft Matter.
2. “Estructura de dispersiones de microgeles de PNIPAM cargados electrostáticamente en función de la fuerza iónica y la temperatura”. Mónica Ledesma-Motolinía, Luis F. Rojas-Ochoa, José Callejas-Fernández, Catalina Haro-Pérez. Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017, Número 3 (2017) QM543. ISSN 2448-6663.
3. “Estructura de fluidos coloidales”, Miguel Gómez de Santiago, Mónica Ledesma-Motolinía, Marcel Cobián-Suárez, Catalina Haro-Pérez. Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2016, Número 2 (2016) QM126. ISSN 2448-6663.
4. “Interplay between Internal Structure and Optical Properties of Thermosensitive Nanogels”. Mónica Ledesma-Motolinía, Marco Braibanti, Luis F. Rojas-Ochoa, Catalina Haro-Pérez. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **482** (2015) 724.
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.07.020

Presentaciones orales

1. “Estructura de microgeles de PNIPAM cargados electrostáticamente en función de la fuerza iónica y la temperatura”. Coloquio de investigación de egresados y alumnos de los posgrados de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Ciudad de México (México) abril 2018.
2. “Microgeles de PNIPAM: nano partículas con propiedades ópticas dependientes de la temperatura”. Seminario de Física de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) Unidad Azcapotzalco. Ciudad de México (México) enero 2018.
3. “Estudio de las propiedades estructuras de dispersiones de microgeles de poli(N-isopropilacrilamida) cargadas electrostáticamente en función de la fuerza iónica y la temperatura”. VIII Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química. Ciudad de México (México) noviembre 2017.

4. *“Efecto de la temperatura y de la sal sobre el orden local de dispersiones de microgel de PNIPAM cargados electrostáticamente”*. XXXII Congreso Nacional de Termodinámica. Ciudad de México (México) septiembre 2017.

Presentaciones en poster

1. *“Influence of cross-link density on structural and optical properties of nanogels”*. Summer School: Light in science, light in life. Tequisquiapan, Querétaro (México) agosto 2015
2. *“Theoretical model and Experiment of effective refractive index pNIPAM”*. Physical biology of Proteins and Peptides: Theory, Experiment and Simulation. Ciudad de México (México) febrero 2015.
3. *“Propiedades ópticas y estructurales de nanopartículas de PNIPAM, Dependencia del factor de forma y del índice de refracción de nanopartículas de PNIPAM con la temperatura”*. Coloquio del Posgrado de Ciencias e Ingeniería. Ciudad de México (México) diciembre 2014.



Interplay between internal structure and optical properties of thermosensitive nanogels

Mónica Ledesma-Motolinía^a, Marco Braibanti^b, Luis F. Rojas-Ochoa^c, Catalina Haro-Pérez^{d,*}

^a Programa de Doctorado en Ciencias e Ingeniería de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, 02200 México D.F., Mexico

^b Department of Physics, University of Fribourg, CH-1700 Fribourg, Switzerland

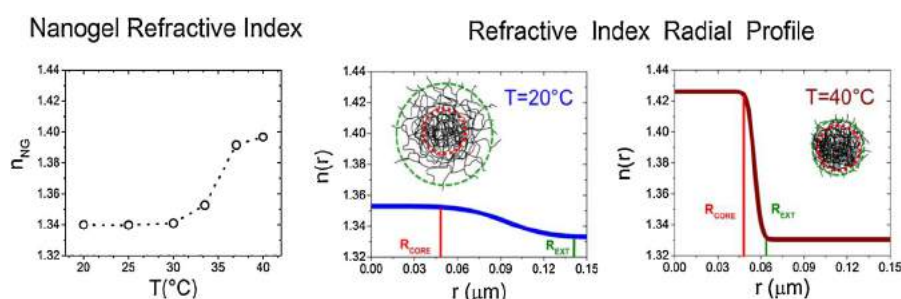
^c Departamento de Física, CINVESTAV-IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, 07360 México D.F., Mexico

^d Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, 02200 México D.F., Mexico

HIGHLIGHTS

- We study the internal structure of PNIPAM microgels as a function of temperature.
- Core and external radius of PNIPAM particles is determined by light scattering.
- The microgel refractive index, measured by refractometry, increases with temperature.
- We propose a radial profile for the particle refractive index to describe the experiments.
- From the analysis, we determine the refractive index of the microgel core.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 February 2015

Received in revised form 6 July 2015

Accepted 8 July 2015

Available online 18 July 2015

Keywords:

Poly-NIPAM nanogels

Particle form factor

Refractive index

Light scattering

ABSTRACT

The structural and optical properties of thermosensitive particles, nanogels, are studied by light scattering and refractometry as a function of temperature. Nanogels are composed of poly- N-Isopropylacrylamide, a polymer that shrinks at temperatures higher than its lower critical solution temperature, 33 °C. The internal nanogel structure obtained by light scattering is well modeled by assuming a constant radial mass density profile convoluted with a Gaussian function. Moreover, we introduce a simple method that allows us to describe the measured temperature-dependent index of refraction of these complex nanoparticles by using their structural information, core dimension and external radius.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the last decades, nanogels have been subject of numerous studies due to their numerous technological applications [1–4] and their use as model systems to investigate fundamental phenomena

in soft materials [5–8]. One of the interesting properties of these particles is their capacity of reducing their size as the temperature increases due to a change in the interactions between water and polymer chains. Above a certain temperature, the lower critical solution temperature (LCST), Poly-NIPAM becomes hydrophobic causing the collapse of the particle and the subsequent expulsion of water from the nanogel interior [9]. At this transition, that occurs at around 33 °C for this polymer, not only the particle size changes abruptly, but also does the polymer mass density distribution inside

* Corresponding author.

E-mail address: cehp@correo.azc.uam.mx (C. Haro-Pérez).

the particle, which induces a sudden variation of its optical properties. For example, the refractive index of nanogel particles strongly depends on temperature and exhibits an abrupt increase around the LCST [10]. The temperature dependence of the internal structure of Poly-NIPAM particles has been analyzed by measuring the particle form factor by means of neutron [11–13] and light scattering [14]. In all cases, the authors find that a non-constant mass density profile accounts for the heterogeneous structure of the PNIPAM particles due to an uneven distribution of crosslinker inside the particle. This profile describes an inner denser region, named core, and a shell with a non-constant mass density that decreases gradually from the edge of the core toward the particle surface.

In this paper we assume a mass density profile defined by a convolution of a box with a Gaussian function to describe the particle form factor measured by light scattering [11]. From the analysis of the scattering vector behavior of the scattered light as a function of temperature, we obtain the temperature dependence of the structural parameters, core and overall particle dimensions. The structural information is used to describe the effective refractive index of PNIPAM particles by assuming a radial dependence for the particle refractive index similar to that of the mass density profile. The validity of this model has been confirmed on two different nanogels systems with different degree of crosslinking. The approach used in this study could be useful for the engineering of nanogel systems with potential applications in optics as tunable photonic materials [15,16] and optical tagging [17], among others.

2. Experimental system

In this work PNIPAM particles are synthesized in emulsion-polymerization as described in Ref. [6]. The monomer *N*-isopropylacrylamide, NiPAM (7.9 g), the crosslinker *N,N*-methylenebisacrylamide, BIS (0.15 g), and the stabilizer sodium dodecylsulfate, SDS (0.15 g), are dissolved in 450 ml of pure water. In parallel, a solution of the initiator potassium peroxodisulfate, KPS (0.6 g), in 50 ml of pure water is prepared in a separate flask. After bubbling both solutions with nitrogen for 30 min, the initiator is injected in the mixture that contains the monomer, which has been previously heated to 70 °C. The polymerization process is terminated after 5 h and, finally, the dispersion is cooled down to room temperature and purified by dialysis and several centrifugation steps. The solid content of our final stock solution is ~3.1%w/w, and the particle number density is ~54 particles/ μm^3 . We should mention that our system at quasideionized conditions exhibits a liquid-crystal transition as a function of concentration at 25 °C. This feature indicates a low size polydispersity of our nanogels and allows us to unambiguously determine the particle number density of the crystalline samples from the Bragg peak positions [18], measured by static light scattering with a 3D-DLS scattering device (LS Instruments AG, Fribourg, Switzerland). The device is provided with a multitaue digital correlator (Flex) and uses a He–Ne laser as a light source, wavelength $\lambda = 632.8$ nm. As a result, from both the dry solid content and the particle number concentration we obtain the polymer mass per particle being $\sim 5.78 \cdot 10^{-16}$ g.

3. Results and discussion

The structural characterization of the resulting nanoparticles is made by measuring the particle form factor, $P(q)$, by static light scattering (SLS) as a function of temperature. The q -dependence of the scattered light, shown as symbols in Fig. 1(a), becomes less pronounced as the temperature increases as a consequence of the collapse of the poly-NIPAM particles. In order to obtain information about particle dimensions we use a model that assumes

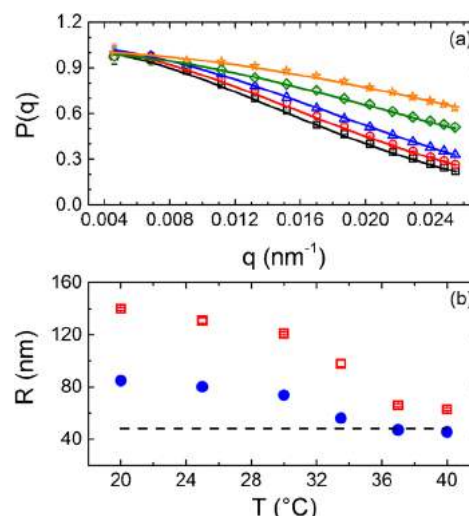


Fig. 1. (a) Particle form factor measured by static light scattering at 20 °C (black squares), 25 °C (red circles), 30 °C (blue triangles), 33.5 °C (green diamonds) and 37 °C (orange stars). Lines are fits to the data by assuming a non-constant mass density profile [11]. (b) Temperature dependence of the external (hydrodynamic) radius (open squares), the Guinier radius (solid circles) and the core radius (dashed line) (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.).

a non-constant radial particle density, which is valid under the Rayleigh-Gans-Debye approximation (RGD) [11]. In this model the radial density decreases from the edge of the core toward the surface of the particle and is calculated as a convolution of a radial box of dimension R and a Gaussian function. In this way, the form factor is given by $P(q) = \left[\frac{3[\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \exp\left(-\frac{(\sigma q)^2}{2}\right) \right]^2$, where σ accounts for the width of the smeared particle surface and it is defined as $\sigma = 0.25 (R_{\text{Ext}} - R_c)$, R_{Ext} is the overall radius of the particle and R_c is the core radius. R represents the distance from the particle center to the point where the density has decreased to half of the core density and it can be expressed as $R = 0.5 (R_{\text{Ext}} + R_c)$ [11]. The fit to the experimental data, shown as lines in Fig. 1(a), indicates that this model describes well our experiments. Since we have observed crystallization of the deionized suspensions, which is only possible for enough monodisperse dispersions, in the analysis we have omitted size polydispersity effects. We perform a global fit to the form factors measured at all temperatures considering that the core radius does not depend on temperature, as reported previously [12], and using the hydrodynamic radius, R_H , measured by dynamic light scattering as an estimate of the external radius, $R_{\text{Ext}} = R_H$. The core radius obtained from this fitting procedure is $R_c = (48.1 \pm 0.5)$ nm. The temperature dependent values of the external radius are shown as open squares in Fig. 1(b), where we can observe that R_{Ext} slightly decreases until the temperature reaches the LCST. Around the transition temperature, the external radius decreases abruptly due to the sudden shrink of the particle and remains almost constant for higher temperatures. We find that our results are similar to those reported for a similar system [11]. Additionally, the radius of gyration R_g obtained from the Guinier analysis of $\ln[I(q)]$ vs q^2 depicts a similar behavior with temperature, as shown in Fig. 1(b) as solid circles. We should note that in the collapsed state of the particle, at 40 °C, the ratio between the radius of gyration and the external radius is $R_g(40^\circ\text{C})/R_{\text{Ext}}(40^\circ\text{C}) = 46 \text{ nm}/63 \text{ nm} = 0.73$, a value compatible with the ratio R_g/R_{Ext} for a compact sphere $R_g/R_{\text{Ext}} = (3/5)^{0.5} = 0.774$. By contrast, in the globular state, at 20 °C, the ratio $R_g(20^\circ\text{C})/R_{\text{Ext}}(20^\circ\text{C}) = 85 \text{ nm}/141 \text{ nm} = 0.61$, value that is below the ratio expected for compact spheres indicating a less dense structure of the nanogel in the globular state. These results suggest a non-constant radial profile of the mass inside the particle

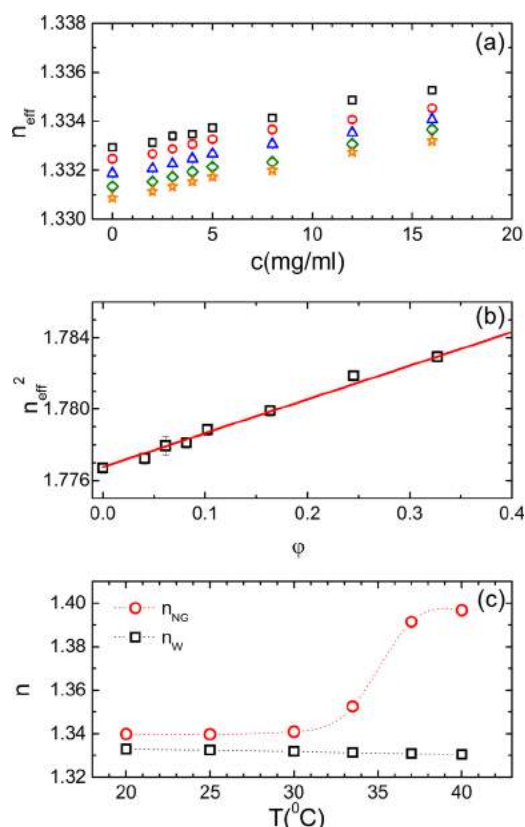


Fig. 2. (a) Concentration dependence of the effective refractive index of nanogel suspensions, n_{eff} , measured at different temperatures: 20 °C (black squares), 25 °C (red circles), 30 °C (blue triangles), 33.5 °C (green diamonds) and 37 °C (orange stars). (b) n_{eff}^2 versus particle volume fraction at 20 °C. The red line is the best fit to $n_{\text{eff}}^2 = (n_{\text{NG}}^2 - n_{\text{W}}^2) \phi + n_{\text{W}}^2$. (c) Nanogel refractive index, n_{NG} , (open circles) and water refractive index, n_{W} , (open squares) obtained from experiments as a function of temperature. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

and justify the use of the Stieger's model to describe our measurements.

After describing the internal structure of our nanogel particles we characterize their optical properties by measuring their refractive index. The temperature dependence of the nanogel refractive index n_{NG} was obtained by measuring the concentration dependence of the effective refraction index of nanogel dispersions, n_{eff} , at different temperatures using an Abbe NAR-1T Liquid refractometer working at a wavelength of 589 nm. The selected temperature range goes from 20 °C to 40 °C, which includes the LCST, in order to study the optical properties in the transition regime from the globular to the collapsed state of the nanoparticles. The experimental values of the effective refractive index increase with concentration as shown in Fig. 2(a). Assuming the Newton mixing rule for the index of refraction of a colloidal suspension, the effective refractive index of the nanogel suspension can be expressed as $n_{\text{eff}}^2 = (n_{\text{NG}}^2 - n_{\text{W}}^2) \phi + n_{\text{W}}^2$ [19–21], with n_{W} being the refractive index of water, the refractive index of the nanogel particle n_{NG} can be obtained from linear fits to the data plotted as n_{eff}^2 versus ϕ , as shown in Fig. 2(b). In this case, the concentration of the sample is expressed in terms of particle volume fraction. For a given temperature, the volume fraction of the sample $\phi(T)$ was obtained by multiplying the particle number density ρ by the volume occupied by a particle at that temperature $\phi(T) = \rho \frac{4}{3} \pi R_{\text{Ext}}^3(T)$. The so obtained nanogel refractive indexes are plotted in Fig. 2(c) as a function of temperature. The nanogel refractive index exhibits a noticeable temperature dependence with a strong variation around

the transition temperature. The refractive index goes from 1.34 at low temperatures to 1.40 at temperatures higher than the LCST. We also measured the temperature dependence of the water refractive index, reported as open squares in Fig. 2(c), and find a good agreement with previous results [22]. The obtained values of the particles effective refractive indexes together with the particles radii allow us to verify the RGD conditions for all temperatures, $|\frac{n_{\text{NG}}}{n_{\text{W}}} - 1| \ll 1$ and $\frac{2\pi n_{\text{W}} R}{\lambda} |\frac{n_{\text{NG}}}{n_{\text{W}}} - 1| \ll 1$. In the extreme case, at 40 °C, values of 0.07 and 0.043 are obtained for the two conditions, respectively.

In order to describe the optical properties of the nanogels we use the structural information obtained from SLS to compute the nanogel refractive index, n_{NG} , by using [23]

$$n_{\text{NG}} = V^{-1} \int_0^{R_{\text{Ext}}} n(r) 4\pi r^2 dr \quad (1)$$

where V is the volume of a single nanogel particle and R_{ext} is the external radius of the particle. The refractive index $n(r)$ is assumed to have the same radial dependence as the mass density profile found in static light scattering experiments [11]: a convolution of a radial box of dimension R , $u(r) = \begin{cases} 1 & r \leq R \\ 0 & r > R \end{cases}$, with a

Gaussian function, $g(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right)$, where σ is the standard deviation of the Gaussian function and $R = R_{\text{C}} + 2\sigma$. In this way, the radial dependence of the refractive index is described by $n(r) = (n_{\text{C}} - n_{\text{W}})[u(r) * g(r)] + n_{\text{W}}$, where n_{C} is the refractive index of the particle core and $u(r) * g(r)$ represents the convolution of the radial box and Gaussian functions. Note that $n(r=0) = n_{\text{C}}$ and $n(r=R_{\text{Ext}}) = n_{\text{W}}$. This radial dependence accounts for a higher contrast of the inner part of the particle and for its gradual decrease from the core edge toward the surface as an error function [11].

The core and particle dimensions used in the calculations are those obtained from the structural characterization shown in Fig. 1(b). The resulting refractive index profiles needed to describe the experiments are plotted in Fig. 3(a) at three different temperatures 20 °C (continuous line), 30 °C (dashed line) and 40 °C (dotted line). For the lower temperatures the refractive index profile exhibits an initial part where the refractive index is almost constant followed by a gradual decay toward the particles surface. This decay becomes abrupt when the temperature is higher than the LCST. An important result obtained from our description is that, along with the core mass density, also the nanogel core refractive index increases with temperature and exhibits a sudden change around the transition temperature. The increase of the particle core contrast with temperature can be explained as an effect of the increase of the mass density in the inner part of the nanogels as a function of temperature [11]. We should mention that we also performed the calculations by assuming a linear dependence of the radial refractive index from the core to the surface [12] and found negligible differences with the estimates of the core refractive index obtained from the Stieger's model.

Furthermore, we have applied our scheme to a different batch of nanogel particles having a higher crosslinker density. The new synthesis is obtained by following the protocol described in Section II, where we add 7.87 g of NIPAM, 0.6 g of BIS, 0.6 g of KPS and 0.05 g of SDS. In this case, we obtain a stock solution with a solid content of $\sim 3.0\%$ w/w, which roughly corresponds to a particle number density of 20 particles/ μm^3 and a polymer mass per particle of $15.0 \cdot 10^{-16}$ g. The resulting particles have a hydrodynamic radius of ~ 156 nm at 20 °C and ~ 83 nm at 40 °C. We find that they display a temperature dependence of their structural and optical properties similar to that of the first synthesis. Nevertheless, in this case we obtain from our analysis a higher core refractive index at all inves-

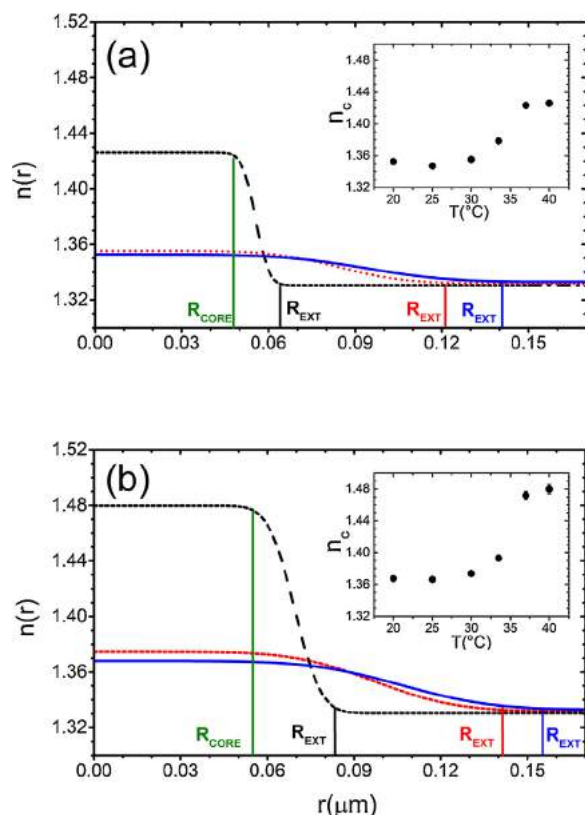


Fig. 3. Nanogel radial refractive index profile used in the theory to obtain the experimental nanogel refractive index values at 20 °C (solid line), 30 °C (dashed line) and 40 °C (dotted line). The vertical lines represent the core radius and the external radius at each temperature. Inset: Temperature dependence of the particle core refractive index used in the calculations. Nanogel particles having a BIS/NIPAM weight ratio of (a) 1.9% and (b) 7.6%.

tigated temperatures, shown in Fig. 3(b), which is consistent with the higher polymer mass density in the core of the new particles.

4. Conclusions

Here we present data on the behavior of the internal structure and effective refractive index of nanogel particles as a function of temperature. We show that the interesting optical properties of these particles can be described by assuming a constant radial density profile convoluted with a Gaussian function. Moreover, this model describes reasonably well the experimental particle form factor measured by light scattering allowing us to determine the internal structure of the nanogel, core dimension and external radius, information needed as an input to calculate the effective refractive index of the PNIPAM particles. As a result of the anal-

ysis, we can describe the radial profile of the refractive index. In particular, the refractive index of the densest region of the particle, the core, increases with temperature, which is in agreement with the temperature dependence of the core mass density as found in the literature for similar systems. In this work we describe a simple method to infer optical properties of nanogel particles from their structural data that, to our knowledge, has not been previously reported. We believe that our results represent a step toward the understanding of the subtle interplay between internal structure and optical properties of complex nanoparticles that could be of interest for basic and applied research, such as index matching of soft particles in materials science and designing of nanoparticles with tunable photonic properties.

Acknowledgments

C.H.P. and L.F.R.O. acknowledge financial support from Conacyt-Mexico, Grants Nos. 166645 and 154733, respectively.

References

- [1] M. Das, H. Zhang, E. Kumacheva, *Annu. Rev. Mater. Res.* 36 (2006) 117.
- [2] *Smart Polymers: Applications in Biotechnology and Biomedicine*, in: I. Galaev, B. Mattiasson (Eds.), 2nd ed., Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2008.
- [3] V.C. Lopez, J. Hadgraft, M.J. Snowden, *Int. J. Pharm.* 292 (2005) 137.
- [4] J. Rubio Retama, B. Lopez-Ruiz, E. Lopez-Cabarcos, *Biomaterials* 24 (2003) 2965.
- [5] B.R. Saunders, B. Vincent, *Adv. Colloid Interface Sci.* 80 (1999) 1.
- [6] H. Senff, W. Richtering, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 1705.
- [7] A. Moncho-Jordá, J.A. Anta, J. Callejas-Fernández, *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 134902.
- [8] S. Ahualli, A. Martín-Molina, M. Quesada-Pérez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 25483.
- [9] R. Pelton, *Adv. Colloid Interface Sci.* 85 (2000) 1.
- [10] B.W. Garner, T. Cai, S. Ghosh, Z. Hu, A. Neogi, *App. Phys. Express* 2 (2009) 057001.
- [11] M. Stieger, W. Richtering, J.S. Pedersen, P. Lindner, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 6197.
- [12] T.G. Mason, M.Y. Lin, *Phys. Rev. E* 71 (2005) 040801(R).
- [13] J. Clara-Rahola, A. Fernandez-Nieves, B. Sierra-Martin, A.B. South, L.A. Lyon, J. Kohlbrecher, A. Fernandez Barbero, *J. Chem. Phys.* 136 (2012) 214903.
- [14] M. Reufer, P. Díaz-Leyva, I. Lynch, F. Scheffold, *Eur. Phys. J. E* 28 (2009) 165.
- [15] S. Xu, J. Zhang, C. Paquet, Y. Lin, E. Kumacheva, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 468.
- [16] J.M. Weissman, H.B. Sunkara, A.S. Tse, S.A. Asher, *Science* 274 (1996) 959.
- [17] J.M. Cathcart, L.A. Lyon, M. Weck, R.D. Bock, *Proc. SPIE* 5403 (2004) 774.
- [18] J. Liu, H.J. Schöpe, T. Palberg, *Part. Part. Syst. Charact.* 17 (2000) 206.
- [19] W. Heller, *Phys. Rev.* 68 (1945) 5.
- [20] M. Alexander, L.F. Rojas-Ochoa, M. Leser, P. Schurtenberger, *J. Colloid Interface Sci.* 24 (2002) 35.
- [21] R. Hidalgo-Álvarez (Ed.), *Structural and Functional Properties of Colloidal Systems*, 146, CRC Press, Taylor and Francis Group, 2009, pp. 77–91.
- [22] P. Schiebener, J. Straub, J.L. Sengers, J.S. Gallagher, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 19 (1990) 677.
- [23] A.P. Philipse, C. Smits, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* 129 (1989) 335.